

OLEFINBILDENDE HYDRIDELIMINIERUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

FRANZ EIBACH

aus Stadtallendorf/Krs. Marburg

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görlich & Weiershäuser, Marburg

OLEFINBILDENDE HYDRIDELIMINIERUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie

der

Philipps-Universität Marburg/Lahn



von

FRANZ EIBACH

aus Stadtallendorf/Krs. Marburg

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Vom Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 21. 6. 1978

Tag der mündlichen Prüfung am: 5. 7. 1978

Berichterstatter: Doz. Dr. habil. M. T. Reetz

Mitberichterstatter: Prof. Dr. C. Wentrup

Titelblatt Teil

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

Theoretischer Teil

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Hydridübertragungsreaktionen in der organischen Chemie	3
1.3 Eigenschaften von Donor und Acceptor, die Wahl des Hydridacceptors, Nebenreaktionen	8
1.4 Vergleich der baseninduzierten HX-Eliminierung mit der Deprotonierung-Hydrideliminierung	12
1.5 Problemstellung	15
2. Hydrideliminierung am Benzhydrylsystem <u>10a</u> und verwandten Verbindungen	19
2.1 Borane, insbesondere Triphenylboran (<u>5</u>), als Hydridacceptoren	19
2.2 Ergebnisse und Diskussion	22
3. Hydrideliminierung an Dihydroaromaten	24
3.1 Dehydrierende Aromatisierungen	25
3.2 Tritylderivate <u>24</u> als Hydridacceptoren	26
3.3 Fenchon (<u>6</u>) als Hydridacceptor	28
3.4 Ergebnisse und Diskussion	29
3.4.1 Katalytische Prozesse mit Fenchon (<u>6</u>) als Acceptor	29
3.4.2 Katalytische Reaktionen ohne Acceptor	37
3.4.3 Äquimolare Umsetzungen mit Fenchon (<u>6</u>) als Acceptor	38

3.4.4	Reaktionen mit Boranen als Acceptor	40
4.	Versuche zur Hydrideliminierung aus Radikalanionen	41
4.1	Die radikalische Substitution nach Kornblum	41
4.2	Ergebnisse und Diskussion	42
5.	Versuche zur Hydrideliminierung aus Lithiumalkylverbindungen	48
5.1	Vergleich mit der Grignardreduktion	48
5.2	Ergebnisse und Diskussion	49
6.	Hydrideliminierung an funktionalisierten, stabilisierten Anionen	51
6.1	Synthese α -substituierter Aldehyde via Hydrideliminierung aus Ketenthioacetal- Vorläufern	51
6.1.1	Synthese der Ausgangsverbindungen	54
6.1.2	Ergebnisse und Diskussion	55
6.2	Synthese α, β -ungesättigter Sulfone via Hydrideliminierung	56
6.2.1	Synthese der Ausgangsverbindungen	57
6.2.2	Ergebnisse und Diskussion des Mechanismus der Borat-induzierten Umlagerung	59
6.3	Synthese α, β -ungesättigter Carbonsäuren und Ester via Hydrideliminierung	68
6.3.1	Ergebnisse und Diskussion	69
7.	Zusammenfassung und Ausblick	71

Experimenteller Teil

1.	Vorbemerkungen	73
1.1	Apparate- und Meßtechnik	73
1.2	Trocknen von Lösungsmitteln	74
2.	Umsetzungen mit Diphenylmethan (<u>16a</u>)	75
2.1	Darstellung von 1,1-Diphenylethan (<u>18a</u>)	75
2.2	Versuche zur Synthese von 1,1-Diphenyl- ethylen (<u>13a</u>)	75
2.2.1	<u>13a</u> durch Eintopfreaktion aus <u>18a</u>	75
2.2.2	Metallierung von <u>18a</u> zum Anion <u>10a</u>	76
2.2.2.1	mit NaH (<u>21</u>) oder KH (<u>22</u>)	76
2.2.2.2	mit n-BuLi (<u>11</u>) in Verbindung mit TMEDA	76
2.2.2.3	mit n-BuLi (<u>11</u>) in Verbindung mit KtBuO (<u>19</u>)	77
2.2.3	<u>13a</u> aus <u>18a</u> durch Metallierung mit n-BuLi/KtBuO (<u>11/19</u>)	77
3.	Aromatisierung von Dihydroverbindungen	77
3.1	Aromatisierung der Dihydroaromaten <u>31a-i</u> und <u>32a-b</u> mit Fenchon (<u>5</u>) und mit kataly- tischen Mengen KH (<u>22</u>) in DMSO (<u>37</u>)	77
3.1.1	Cyclohexadien (<u>31a-b</u>) zu Benzol (<u>35a</u>)	78
3.1.2	Dihydronaphthalin (<u>31c-d</u>) zu Naphthalin (<u>35c</u>)	78
3.1.3	9,10-Dihydroanthracen (<u>31e</u>) zu Anthracen (<u>35e</u>)	78
3.1.4	5,12-Dihydrotetracen (<u>31f</u>) zu Tetracen (<u>35f</u>)	79
3.1.5	2,3-Diphenyl-5,6-dihydropyrazin (<u>31g</u>) zu 2,3-Diphenylpyrazin (<u>35g</u>)	79
3.1.6	9,10-Dihydrophenanthren (<u>31h</u>)	79

3.1.7	Acenaphthen (<u>31i</u>)	79
3.1.8	9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen (<u>32a</u>) zu 9,10-Dimethylantracen (<u>36a</u>)	79
3.1.9	9-Methyl-10-ethyl-9,10-dihydroanthracen (<u>32b</u>) zu 9-Methyl-10-ethylantracen (<u>36b</u>)	79
3.1.10	Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (<u>39</u>)	80
3.2	Desilylierung silylierter Dihydroanthracene <u>32c-d</u> im System Fenchon/KH/DMSO	80
3.2.1	Darstellung von 9-Trimethylsilyl-9,10- dihydroanthracen (<u>32c</u>)	80
3.2.2	Darstellung von 9,10-Bis(trimethylsilyl)- 9,10-dihydroanthracen (<u>32d</u>)	80
3.2.3	Desilylierung von <u>32c</u> zu Anthracen (<u>35e</u>)	81
3.2.4	Desilylierung von <u>32d</u> zu Anthracen (<u>35e</u>)	81
3.3	Umsetzungen an den Dihydroolefinen <u>42</u> , <u>44</u> , und <u>47b</u> im System Fenchon/KH/DMSO	81
3.3.1	Dibenzyl (<u>42</u>)	81
3.3.2	10,11-Dihydro-5H-dibenzo[a,d]-cyclohepten-5- on (<u>44</u>) zu 5H-Dibenzo[a,d]-cyclohepten-5-on (<u>45</u>)	81
3.3.3	Phenyl-1-phenylpropylsulfon (<u>47b</u>)	82
3.4	Umsetzungen mit 9,10-Dihydroanthracen (<u>31e</u>) ohne Hydridacceptor	82
3.4.1	mit 20 Mol% KH (<u>22</u>) und 18-Crown-6 (<u>50</u>) in THF oder Toluol	82
3.4.2	mit 20 Mol% KtBuO (<u>19</u>) in DMSO bei 90°C	82
3.4.3	mit 20 Mol% KtBuO (<u>19</u>) in DMSO am Rückfluß	82
3.4.4	mit 20 Mol% KH (<u>22</u>) in HMPA (<u>51</u>) bei 90°C	83

3.5	Umsetzungen mit äquimolaren Mengen n-BuLi (<u>11</u>) und Fenchon (<u>6</u>) in THF	83
3.5.1	9,10-Dihydroanthracen (<u>31e</u>) zu Anthracen (<u>35e</u>)	83
3.5.2	9-Trimethylsilyl-9,10-dihydroanthracen (<u>32c</u>) zu 9-Trimethylsilylanthracen (<u>36c</u>)	83
3.5.3	cis-9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydro- anthracen (<u>32d</u>)	84
3.5.3.1	in THF oder Dioxan	84
3.5.3.2	in THF/HMPA (2:1)	84
3.6	Borane als Hydridacceptoren	85
3.6.1	im katalytischen System KtBuO/Tri-sec.- butylboran (<u>19/3</u>) in DMSO (<u>37</u>)	85
3.6.2	mit äquimolaren Mengen n-BuLi (<u>11</u>) und B ϕ_3 (<u>5</u>) in THF	85
3.6.2.1	9-Trimethylsilyl-9,10-dihydroanthracen (<u>32c</u>) zu 9-Trimethylsilylanthracen (<u>36c</u>)	85
3.6.2.2	cis-9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydro- anthracen (<u>32d</u>)	85
4.	Umsetzungen an Radikalanionen von	86
4.1	4-Nitrotoluol (<u>52e</u>) und 2,4-Dinitrotoluol (<u>59</u>) mit Fenchon (<u>6</u>)	86
4.2	2,4-Dinitrotoluol (<u>59</u>) mit B ϕ_3 (<u>5</u>)	86
4.3	Naphthalin (<u>35c</u>) mit Fenchon (<u>6</u>)	86
4.3.1	Ketylradikale des Fenchons (<u>6</u>) mit Natrium	87
4.4	1-Methylnaphthalin (<u>61</u>) mit Fenchon (<u>6</u>)	87
5.	Umsetzungen von Fenchon (<u>6</u>) mit Alkylolithi- umverbindungen und zwar mit	88
5.1	n-Decyllithium (<u>77</u>)	88

5.2	n-Butyllithium (<u>11</u>)	89
5.3	sec.-Butyllithium (<u>78</u>)	90
6.	Umsetzungen an funktionalisierten Anionen	91
6.1	Sulfoxide	91
6.1.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen <u>89</u> , <u>95</u> , <u>109</u>	91
6.1.1.1	Ethyl-1-ethylthio-2-phenylethylsulfoxid (<u>89</u>)	91
6.1.1.2	Methyl-1-methylthio-2-methylpropyl- sulfoxid (<u>95</u>)	92
6.1.1.3	Phenyl-1-phenylpropylsulfoxid (<u>109</u>)	92
6.1.2	Umsetzung der Sulfoxide mit Hydrid- acceptoren	93
6.1.2.1	Sulfoxid <u>89</u> mit <u>1</u> , <u>3</u> , <u>5</u> und <u>6</u>	93
6.1.2.1.1	Deuterierung von <u>89</u> zu <u>96</u>	93
6.1.2.2	Sulfoxid <u>95</u> mit $B\phi_3$ (<u>5</u>)	94
6.1.2.3	Sulfoxid <u>109</u> mit Fenchon (<u>6</u>)	94
6.2	Sulfone	94
6.2.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen <u>47a-f</u> , <u>101</u> , <u>105</u> , <u>106</u> , <u>107</u>	94
6.2.1.1	Sulfone <u>47a-f</u> aus Phenylbenzylsulfon (<u>103</u>)	94
6.2.1.1.1	Phenyl-1-phenylethylsulfon (<u>47a</u>)	96
6.2.1.1.2	Phenyl-1-phenylpropylsulfon (<u>47b</u>)	96
6.2.1.1.3	Phenyl-1-phenylpentylsulfon (<u>47c</u>)	96
6.2.1.1.4	Phenyl-1-phenyl-2-(trimethylsilyl)ethyl- sulfon (<u>47d</u>)	97
6.2.1.1.5	Phenyl-1,2-diphenylethylsulfon (<u>47e</u>)	97
6.2.1.1.6	Phenyl-1-phenyl-5-(ethylendioxolan)- hexylsulfon (<u>47f</u>)	98
6.2.1.2	Phenyl-2-phenylethylsulfon (<u>101</u>)	98
6.2.1.3	p-Methyl-substituierte Sulfone <u>105</u> , <u>106</u> , <u>107</u>	99

6.2.1.3.1	p-Tolyl-1-phenylethylsulfon (<u>105</u>)	99
6.2.1.3.2	p-Tolyl-1-phenylpropylsulfon (<u>106</u>)	99
6.2.1.3.3	Phenyl-1-(p-tolyl)ethylsulfon (<u>107</u>)	100
6.2.2	Umsetzungen der Sulfone <u>47a-f</u> mit $B\emptyset_3$ (<u>5</u>)	101
6.2.2.1	1,1-Diphenylethylen (<u>110a</u>) und 1,1-Diphenylethan (<u>119a</u>) aus <u>47a</u>	101
6.2.2.2	1,1-Diphenylpropen-(1) (<u>110b</u>) und 1,1-Diphenylpropan (<u>119b</u>) aus <u>47b</u>	102
6.2.2.3	1,1-Diphenylpenten-(1) (<u>110c</u>) und 1,1-Diphenylpentan (<u>119c</u>) aus <u>47c</u>	103
6.2.2.4	1,1-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)ethylen (<u>110d</u>) und 1,1-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)-ethan (<u>119d</u>) aus <u>47d</u>	103
6.2.2.4.1	Darstellung von 1,1-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)ethan (<u>119d</u>)	104
6.2.2.5	Umsetzungen am Sulfon <u>47e</u>	104
6.2.2.5.1	mit $B\emptyset_3$ (<u>5</u>) oder D_2O	104
6.2.2.5.2	Darstellung von Phenyl-1,2-diphenylisopropylsulfon (<u>120</u>) durch Deprotonierung mit KH (<u>22</u>)	105
6.2.2.5.3	mit $B\emptyset_3$ (<u>5</u>) nach Deprotonierung mit KH (<u>22</u>)	105
6.2.2.6	Umsetzung von Sulfon <u>47f</u> mit $B\emptyset_3$ (<u>5</u>)	106
6.2.3	Umsetzung von Phenyl-2-phenylethylsulfon (<u>101</u>) mit $B\emptyset_3$ (<u>5</u>)	106
6.2.4	Umsetzungen von Sulfon <u>47b</u> mit anderen Acceptoren	106
6.2.4.1	mit Tri-sec.-butylboran (<u>3</u>)	106
6.2.4.2	mit $NiCl_2$ /Ethylen <u>9</u>	107
6.2.5	Reaktionsaufklärung mit <u>105</u> , <u>106</u> , <u>107</u>	107

6.2.5.1	Versuch zur Isomerisierung von <u>105</u> * <u>107</u>	107
6.2.5.2	1,1-Diphenylpropen-(1) (<u>110b</u>) aus Sulfon <u>106</u> mit $B\phi_3$ (<u>5</u>)	107
6.3	Umsetzungen an Dihydrozimtsäure (<u>132</u>) und Dihydrozimtsäureethylester (<u>133</u>)	108
6.3.1	<u>132</u> mit LDA (<u>23</u>) und Fenchon (<u>6</u>)	108
6.3.2	<u>133</u> mit LDA (<u>23</u>) und Fenchon (<u>6</u>)	108
6.3.3	<u>133</u> mit LDA (<u>23</u>), Ummetallierung zu <u>137</u> und mit Fenchon (<u>6</u>)	109
6.3.4	<u>133</u> mit LDA (<u>23</u>) und dem Tritylsalz <u>1</u>	110
	LITERATURVERZEICHNIS	111

Hinweise:

In dieser Arbeit sind die Formeln durchlaufend mit doppelt unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.

Hochgestellte arabische Ziffern verweisen auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

Die Abkürzungen in Text und Formelbildern sind im wesentlichen an den "Richtlinien zur Abfassung von Manuskripten" (Chem. Ber. und Liebigs Ann. Chem.) orientiert. Abweichungen und weitere Abkürzungen sind bei Erstgebrauch erläutert.

THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

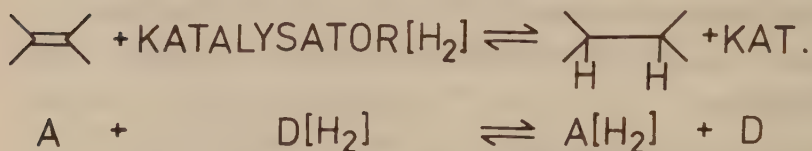
Wasserstoffübertragungen ^{1,2,3)} sind in der organischen Chemie ein seit langem bekanntes Phänomen. Sie lassen sich nach Braude ¹⁾ und Jackman ²⁾ klassifizieren in (I) Wasserstoffverschiebungen (intra- und intermolekulare Isomerisierungen), (II) Wasserstoffdisproportionierungen (Übertragungen zwischen identischem Donor und Acceptor) und (III) Hydridübertragungen (Übertragungen zwischen ungleichem Donor und Acceptor). Jeder dieser Reaktionstypen ist grundsätzlich durchführbar (a) als homogene und thermische Reaktion, (b) durch heterogene Katalyse, (c) durch photochemische Übertragung und nicht zuletzt (d) als biochemischer Prozess (z. B. $\text{NAD}^+ \xrightarrow{+ [2\text{H}]} \text{NADH} + \text{H}^+$) ²⁾).

Die Reaktionen können dabei nach einem heterolytischen, ionischen (Hydridübertragung) oder homolytischen Mechanismus (Radikalreaktion) ablaufen. Sie lassen sich leicht in das allgemeine Schema der Redoxreaktionen einordnen. Bei der Hydrierung (Reduktion) bzw. Dehydrierung (Oxidation) werden formal Wasserstoffatome paarweise von einer Verbindung entfernt und auf eine andere Verbindung bzw. ein Element übertragen.

In der organischen Chemie sind diese Reaktionen häufig mit dem Verbrauch oder der Entwicklung von molekularem Wasserstoff verbunden. Sie werden entweder heterogen metallkata-

lysiert (z. B. mit Pt, Pd, Raney-Nickel, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, usw.)⁴⁾
 oder homogen katalysiert durch Übergangsmetallkomplexe⁴⁾
 (z. B. Wilkinson-Katalysator^{5,6)} $\text{RhCl}(\text{P}\phi_3)_3$).

HYDRIERUNG - DEHYDRIERUNG



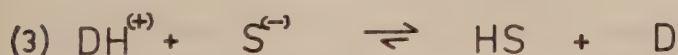
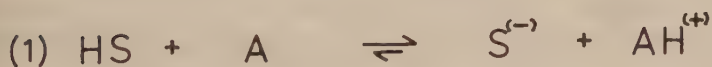
Als Donor D fungiert hierbei ein in verschiedener Weise gestalteter Komplex aus Katalysator und Wasserstoff. Hydrierungen bzw. Dehydrierungen dieser Art sind Gegenstand einer Reihe von Monographien^{7,8,9)} und Übersichten^{10,11,12)} und sollen hier nicht näher behandelt werden.

Die Hydridübertragungsreaktion im engeren Sinn (Typ III) ist die Addition bzw. Eliminierung eines H^- -Ions, die oft von einer H^+ -Übertragung begleitet ist, bei der aber nie molekularer Wasserstoff auftritt. Die Reaktionen sind daher meist säure- bzw. base-katalysiert. Ebenso wichtig wie die Redoxpotentiale der Reaktionspartner (Donor-Acceptor) ist also ihr Säure-Baseverhalten und die Wahl des Lösungsmittels. Die Reaktion läßt sich wie folgt schematisieren:

a) BASENKATALYSE :



b) SÄUREKATALYSE :



Schema I: (a) Basen- (b) säure-katalysierte Hydridübertragungsreaktion (Acceptor A, Donor D, Base B, Säure HS).

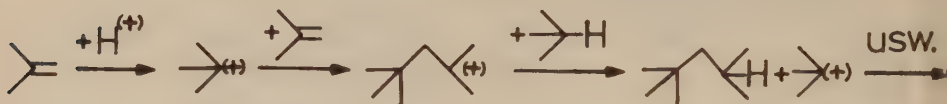
Häufig ist der Donor ein Anion und/oder der Acceptor ein Kation, dann besteht die Gesamtreaktion lediglich aus Schritt (2), dem eigentlichen Hydridtransfer.

1.2 Hydridübertragungsreaktionen in der organischen Chemie

Hydridübertragungen spielen in der organischen Chemie eine bedeutende Rolle. Die Lehrbücher über Reaktionsmechanismen wie Breslow ¹³⁾, Hine ¹⁴⁾ und Gould ¹⁵⁾ lassen kaum Zweifel daran, daß es sich bei einer Reihe von Standard- und Namensreaktionen tatsächlich um Hydridübertragungen handelt. In

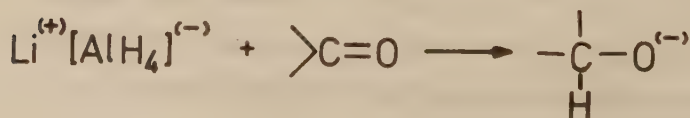
diesem Zusammenhang werden meist cyclische, sechsgliedrige Übergangszustände formuliert, da ein freies Hydridion nicht existenzfähig ist. Aus der Vielzahl der Reaktionen werden hier nur die markantesten Beispiele ausgewählt.

Bei den verschiedenen sauer katalysierten Alkan- und Alken-Isomerisierungen und Oligomerisierungen ^{3,16,17)} spielen wahrscheinlich intra- und intermolekulare Hydridverschiebungen (Typ I) eine Rolle, z. B. beim Kettenabbruch:

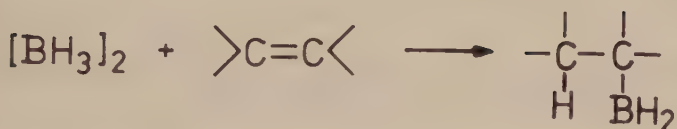


Wird von einem Agenz als Donor Hydrid auf ein Substrat übertragen, spricht man von einer Hydrierung (Reduktion) ¹⁸⁾. Die wichtigsten Reaktionstypen sind die At-Reduktion mit komplexen Hydriden ^{19,20)} (z. B. LiAlH_4 ^{21,22)}, NaBH_4 u. a. oder selektive Reagenzien wie DiBAH (Diisobutylaluminiumhydrid) ²³⁾, die Hydroborierung ^{24,25,26,27,28,29)} (z. B. Diboran $(\text{BH}_3)_2$ ³⁰⁾ und selektive Reagenzien wie Thexylboran $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BH}_2)_2$ ³¹⁾, Reduktionen mit Ameisensäure(-derivaten) ³⁾ (z. B. die Leuckart-Wallach-Reaktion ³²⁾), die Silan-Reduktion ¹⁸⁾ (mit Trifluoressigsäure und Silanen) oder auch die Grignardreduktion an sperrigen Substraten ^{33,34)}.

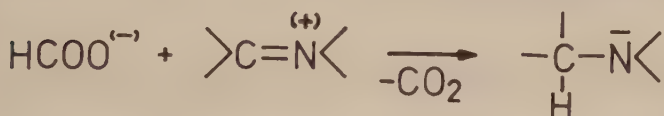
AT-REDUKTION



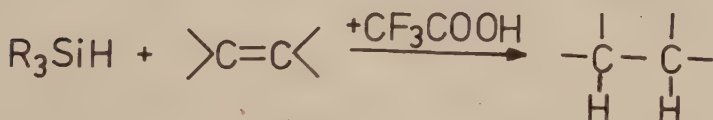
HYDROBORIERUNG



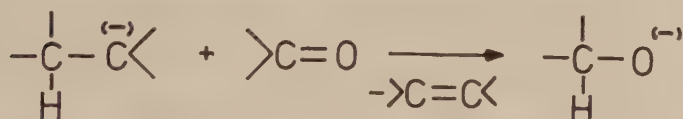
LEUCKART-WALLACH-REAKTION



SILAN-REDUKTION

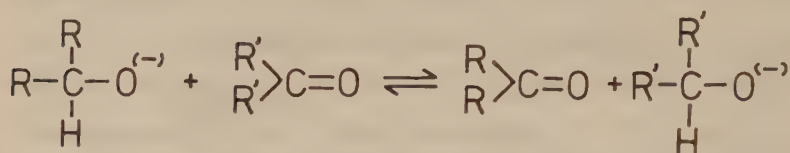


GRIGNARD-REDUKTION

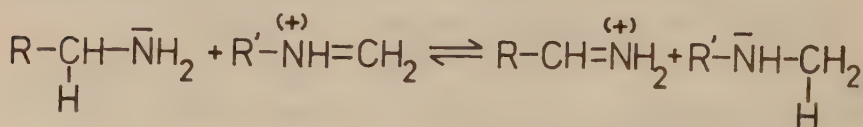


Andere Reaktionen ³⁾ können je nach Reaktionsführung und gewünschtem Produkt als Reduktion oder Oxidation aufgefaßt werden. Dazu gehören die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion ³⁵⁾ oder Oppenauer-Oxidation ^{36,37)} bzw. ihr Stickstoff-Analogen, die Sommelet-Reaktion ³⁸⁾, die Cannizzaro-Reaktion ³⁹⁾ und die ihr verwandte Claisen-Tischtschenko-Reaktion ³⁹⁾. Es handelt sich meist um Reaktionen vom Typ (II).

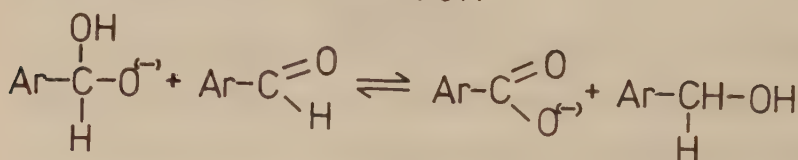
MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-REDUKTION / OPPENAUER-OXIDATION



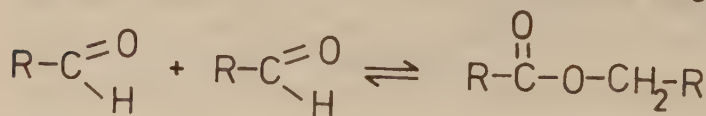
SOMMELET-REAKTION



CANNIZZARO-REAKTION

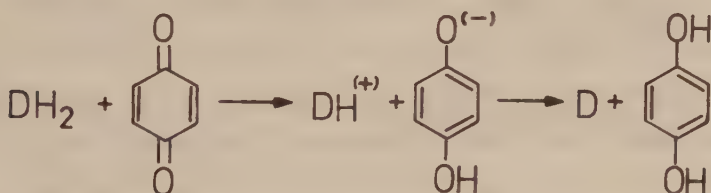


CLAISEN-TISCHTSCHENKO-REAKTION



Schließlich sind hier die oxidativen Dehydrierungen zu nennen, bei denen aus einem Substrat Hydrid eliminiert und von einem Agens, dem Hydridacceptor, übernommen wird. Diese Reaktionen sind meist mit der Einführung einer Doppelbindung verbunden, es sei denn man erhält ein stabiles Carbokation als Produkt. Bisher sind eine Reihe von Agenzien bekannt, die gesättigte bzw. teilweise gesättigte organische Verbindungen zu dehydrieren vermögen^(40,4).

Die breiteste Anwendung als Hydridacceptoren haben bisher ohne Zweifel die Chinone ^{41,42,43,44,45}), besonders 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon (DDQ) ⁴⁶), gefunden (z. B. in der Steroid-Chemie ⁴⁷)), denn sie sind vielfältig variierbar. Die Übertragung erfolgt als ionischer Zwei-Stufen-Mechanismus, wobei Charge-Transfer-Wechselwirkungen beteiligt sind. Ein Katalysator ist im allgemeinen nicht notwendig.



Weitere gebräuchliche Acceptoren sind aktives Mangandioxid (MnO_2) ⁴⁰), Schwefel S_x , Selen Se ⁴⁸) und andere Metall-derivate ⁴⁹).

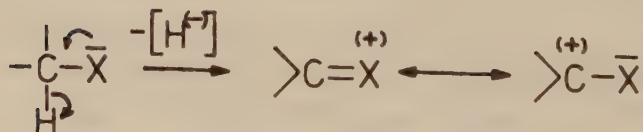
Zuletzt sind als Hydridacceptoren noch die Trityl-Derivate (C^+X^-) ^{16,50,51}), die Borane (BR_3) ^{24,25,26,27,28}) und sterisch abgeschirmte Carbonylverbindungen ($\text{R}_2\text{C=O}$) ^{33,34}) zu nennen, die meist schon lange bekannt sind, deren synthetisches Potential aber noch längst nicht ausgeschöpft ist. Sie finden erst in den letzten Jahren gesteigertes Interesse und werden von M. T. Reetz ⁵²) und Mitarbeitern im Rahmen ihrer Untersuchungen über olefinbildende Hydrideliminierungen aus Carbanionen systematisch untersucht.

Da sie auch Thema dieser Arbeit sind, werden sie an anderer Stelle ausführlich behandelt.

1.3 Eigenschaften von Donor und Acceptor, die Wahl des Hydridacceptors, Nebenreaktionen

Die Wahl von Donor und Acceptor ist für Hydridübertragungsreaktionen von entscheidender Bedeutung ⁵²⁾.

Als Hydriddonor ist grundsätzlich jede mehr oder weniger gesättigte organische Verbindung geeignet, wie die Beispiele unter 1.2 zeigen (Kohlenwasserstoffe, Dihydroaromaten, Alkohole, Amine, Carbonylverbindungen, Ameisensäure usw.) ³⁾. Durch Basenkatalyse (Schema Ia) lassen sich die Donoreigenschaften sehr verbessern. In allen Fällen wird ein Wasserstoffatom als Hydridion übertragen, das in β -Stellung zu einem negativen Zentrum, zu einem Atom mit freiem Elektronenpaar und/oder zu einer konjugationsfähigen Gruppe steht.

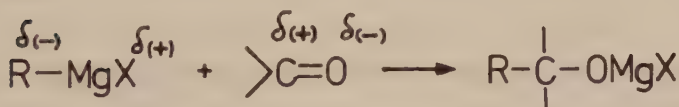


Daher sollte ein neutraler Donor eine positive, ein carbanionischer eine negative Ladung stabilisieren können.

Nimmt man für eine bestimmte Dehydrierung das Substrat, also den Donor, als gegeben an, so kommt der richtigen Wahl des Acceptors eine besondere Bedeutung zu. Dies wird deutlich, wenn man die Reaktionsmöglichkeiten bedenkt, die ein Hydridacceptor außer der Hydridabstraktion je nach seiner

eigenen oder der Natur des Substrats hat. Es kommen als störende Nebenreaktionen - oft sogar die Hauptreaktion - in Betracht:

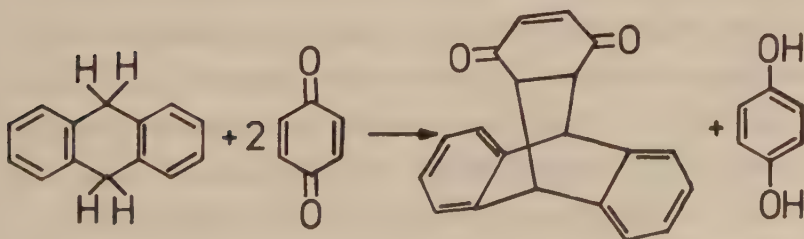
- (a) Additionen, besonders bei carbanionischem Donor und kationischem Acceptor, z. B. die normale Grignard-addition ^{33,34)},



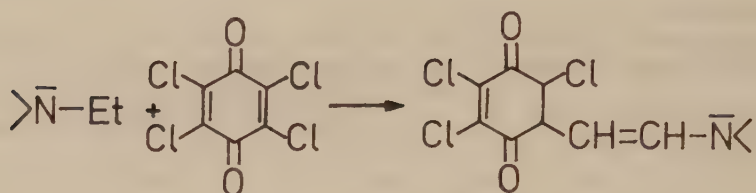
- (b) At-Komplexbildung ^{53,54)}, besonders bei Boranen u. a. Elektronenmangelverbindungen,



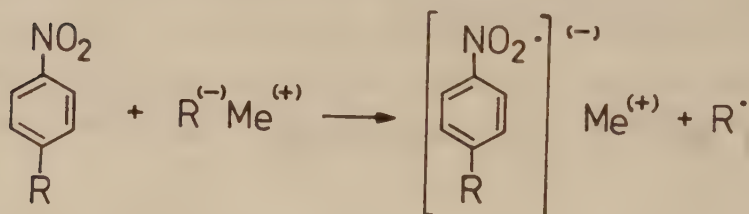
- (c) Cycloadditionen, besonders die Diels-Alder-Reaktion mit Chinonen als Dienophil ^{55,2,43,45,46,47)},



(d) Substitutionen, z. B. bei Chloranil ²⁾,

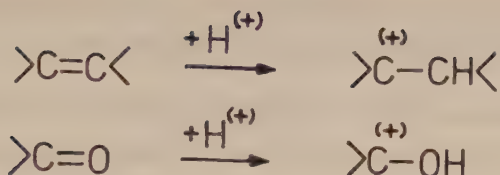


(e) Elektronentransfer ohne Wasserstoffverschiebung, besonders bei Acceptoren wie Nitrobenzol ^{56,57)}, die als Radikalanionen existenzfähig sind,



oder auch (f) Umlagerungen (z. B. induziert durch Chinone ⁴⁶⁾).

Ein Hydridacceptor ist also eine Elektronenmangelverbindung mit einem potentiell oder aktuell offenen Elektronensextett ³⁾, besonders Carbokationen ¹⁶⁾ (einfachstes Beispiel: H^+), Verbindungen mit hohem Oxidationspotential wie Chinone, klassische Sextettverbindungen wie die Borane oder auch Alkene und Ketone, deren potentiell Sextett leicht durch Säurekatalyse (Schema Ib) aktiviert werden kann, ganz allgemein jede ungesättigte Verbindung.

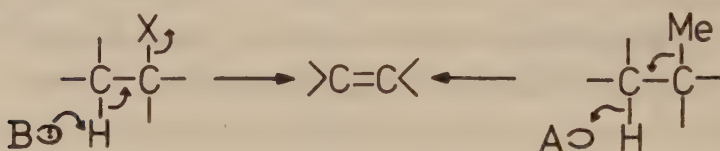


Zum anderen werden Hydridübertragungen ganz wesentlich von den sterischen Verhältnissen bestimmt ⁵²⁾. Um Additionen (a) oder At-Komplexbildungen (b) zu verhindern, müssen räumlich abgeschirmte Hydridacceptoren eingesetzt werden, die die Konkurrenzreaktionen unmöglich machen und bevorzugt das "kleine" Hydridion aus der β -Stellung abstrahieren. Ergänzen läßt sich dieser Effekt durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Substrate (z. B. sekundäre und tertiäre Carbanionen). Allerdings kann durch übermäßige sterische Fülle eine Reaktion gänzlich unterbleiben.

Bedenkt man die Verschiedenartigkeit der zu dehydrierenden Substrate und betrachtet die oben geschilderten Möglichkeiten zu Nebenreaktionen, so erkennt man die Schwierigkeit, den passenden Hydridacceptor zu finden. Es gilt also eine schmale Bandbreite zur Abstimmung der Reaktionspartner optimal zu nutzen. Die Suche findet noch weitgehend empirisch statt durch Variation weniger geeigneter Acceptoren.

1.4 Vergleich der baseninduzierten HX-Eliminierung mit der Deprotonierung-Hydrideliminierung

Während die klassische, baseninduzierte, olefinbildende HX-Eliminierung in präparativer ⁵⁸⁾ und mechanistischer ⁵⁹⁾ Hinsicht intensiv untersucht ist, wurden systematische Studien über entsprechende Hydrideliminierungen erst kürzlich begonnen ⁵²⁾.



X = Hal., Tos., usw. Me = Li, Na, K, MgX, usw.

An Stelle einer Base B (Protonacceptor) mit einsamem Elektronenpaar greift hier ein Hydridacceptor A mit leerem Orbital an. Diese Reaktion stellt eine Umpolung der klassischen HX-Eliminierung dar mit einer inversen Elektronenverschiebung und wurde bis vor kurzem nicht im Rahmen einer allgemeinen Olefinsynthese verwirklicht. Im folgenden werden die Faktoren, die zur Steuerung der Stereochemie beitragen, gegenübergestellt:

(a) β-Eliminierungstyp:

Die Hydrideliminierung ist eine β-Eliminierung wie die baseninduzierte HX-Eliminierung. Zur Erklärung des experimentellen Befundes boten sich ab initio-Rechnungen an. Die Energetik und Reaktivität einer Reaktion wird wesentlich durch HOMO-LUMO-Wechselwirkungen und zwar hier von Donor und Acceptor bestimmt (Frontierorbitalmethode) ⁶⁰⁾. Daher

wurden die Elektronendichten des HOMO von Ethyllithium (EtLi) berechnet ^{52,61,62}). Es zeigte sich, daß das zum Lithium antiperiplanar stehende β -H-Atom den bei weitem größten Anteil zum HOMO des EtLi liefert (β -Effekt). Ein Hydrid-acceptor wird mit seinem LUMO bevorzugt dieses Wasserstoffatom angreifen und abstrahieren, was eine deutliche stereo-elektronische Steuerung bedeutet.

(b) Stereospezifität: syn-anti-Eliminierungsmodus

Die baseninduzierte E2-Eliminierung erfolgt aus der gestaffelten Konformation anti-stereospezifisch (antiperiplanarer Übergangszustand). Die Annahme, daß Hydrideliminierungen ebenfalls anti ablaufen, wurde gestützt durch ab initio SCF-Rechnungen (System EtLi) ^{52,61,62}), konnte bisher aber experimentell nicht bewiesen werden, da Carbanionen im allgemeinen nicht konfiguratativ stabil sind.

(c) Regioselektivität: Hofmann-Saytzeff-Orientierung

Die normale baseninduzierte und die Hydrideliminierung zeigen eine ausgeprägte, aber unterschiedliche Regioselektivität.

Bei der normalen HX-Eliminierung ist die Bildung des thermodynamisch stabileren Saytzeff-Produkts bevorzugt ^{58,59}).

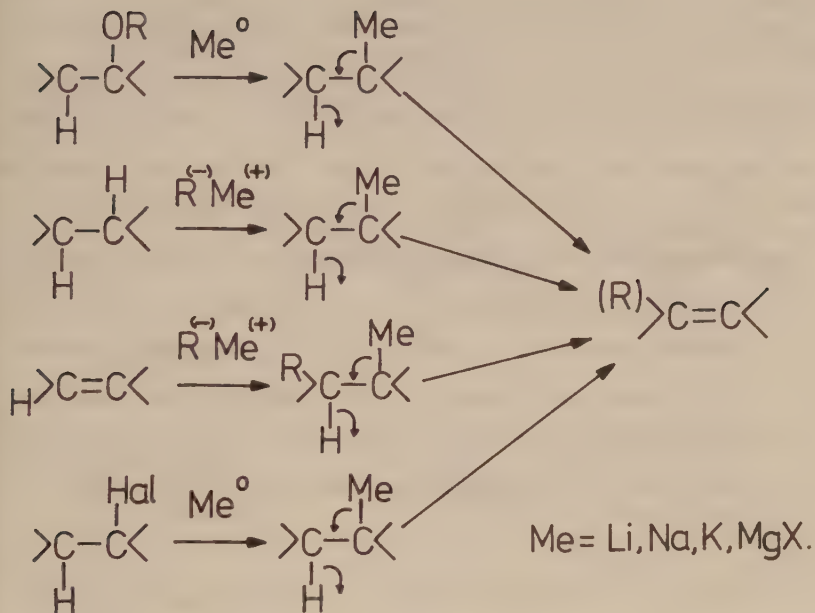
Ausnahmen bilden Eliminierungen mit sperrigen Basen. Bei der Hydrideliminierung findet man experimentell mit allen Hydridacceptoren mehr oder weniger klar überwiegend das thermodynamisch instabilere Hofmann-Produkt ^{52,61,63,64,65}).

Das läßt sich leicht durch sterische Effekte erklären, da der sperrige Hydridacceptor bevorzugt am weniger abgeschirmten (= weniger substituierten) β -ständigen H-Atom

angreifen wird. Eine analoge Selektivität wurde von Brown^{66,67,68)} schon für die HX-Eliminierung durch sperrige Basen gefunden. Durch quantenmechanische Rechnungen wurde gezeigt (am Beispiel sec.-Butyllithium), daß der elektronische Effekt in die gleiche Richtung weist^{52,62)} (höhere Elektronendichte am weniger substituierten, antiperiplanaren Wasserstoffatom).

Bis vor zehn bis fünfzehn Jahren ließen sich baseninduzierte HX-Eliminierungen⁵⁸⁾ je nach Güte der Abgangsgruppe X oder der Base B nur bei erhöhter Temperatur (bis zu 400 °C) durchführen und sind erst in jüngerer Zeit durch Einsatz des Systems Kalium-tert.-butanolat (KtBuO)⁶⁹⁾ in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei 20-60 °C⁵⁸⁾, durch Auswahl geeigneter Basen (z. B. 1,5-Diaza-bicyclo-(4,3,0)nonen-(5))⁷⁰⁾ und durch Verbesserung der Abgangsgruppe (z. B. in dem System $P\phi_3/CCl_4$)⁷¹⁾ auch bei Umsetzungen empfindlicher Substrate unter milden Bedingungen machbar.

Nichtsdestotrotz scheint es sinnvoll und - abgesehen von den oben geschilderten stereochemischen Fragestellungen - auch präparativ wertvoll, durch Hydrideliminierung aus gezielt erzeugten Carbanionen unter möglichst milden Bedingungen synthetisch interessante Alternativen zu den baseninduzierten HX-Eliminierungen zu entwickeln, zumal Carbanionen über verschiedene Wege darstellbar sind⁵²⁾:



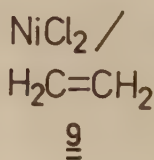
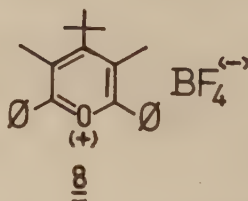
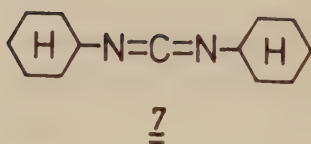
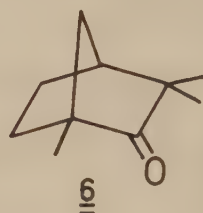
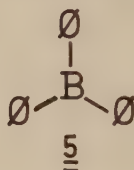
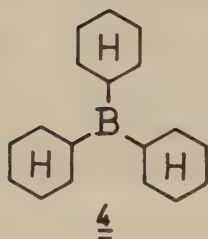
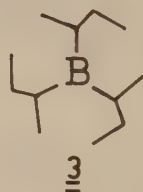
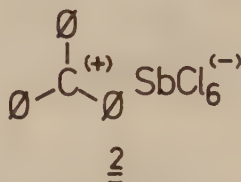
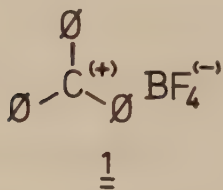
Schema II: Präparative Möglichkeiten der Hydrideliminierung über Carbanionen.

1.5 Problemstellung

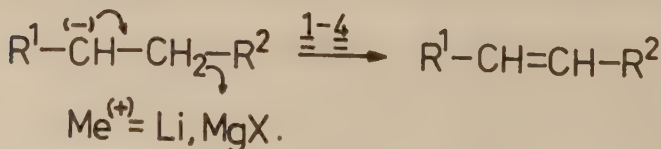
Aufgabe dieser Arbeit war es, die bereits im Arbeitskreis von M. T. Reetz begonnenen Arbeiten auf dem Gebiet der olefinbildenden Hydrideliminierungen aus Carbanionen weiterzuführen ⁵²⁾.

Die ersten Untersuchungen von W. Stephan ^{61, 63)} beschäftigten sich mit der systematischen Suche nach geeigneten Hydrid-acceptoren. Als potentielle Acceptoren wurden geprüft: Triphenylmethyl-tetrafluoroborat (1), Triphenylmethyl-hexachloroantimonat (2), Tri-sec.-butylboran (3), Tri-cyclohexylboran (4), Triphenylboran (5), 1,3,3-Trimethyl-

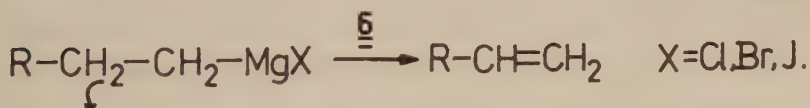
bicyclo(2,2,1)heptan-2-on (Fenchon, 6), N,N-Dicyclohexyl-carbodiimid (7), Pyryliumsalze z. B. 8 und Übergangsmetallsalze z. B. NiCl_2 in Verbindung mit Ethylen 9.



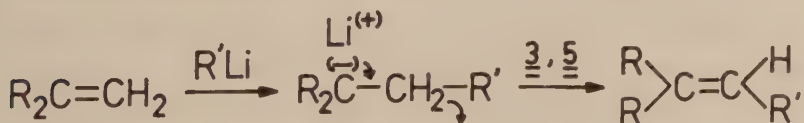
W. Stephan konnte zeigen ^{61,63)}, daß die Tritylkationen 1 und 2 und die Trialkylborane 3 und 4 aus sekundären Li- und Mg-Organen Olefinierungen in guten Ausbeuten einleiten können, während sie bei primären Substraten weitgehend versagen.



Durch Alkyl-Olefin-Austausch mit NiCl_2 /Ethylen 9 wurden primäre und sekundäre Li-Organyle erfolgreich umgesetzt. Weitere potentielle Acceptoren wie 7 ^{72,73)} und 8 ⁷⁴⁾ wurden geprüft und wieder verworfen. Parallel dazu liefen präparative Arbeiten, die bekannte Reaktionen abwandelten und zu einer neuen Olefinsynthese ausbauten. C. Weis ^{64,65)} benutzte die Grignardreduktion, eine Nebenreaktion der bekannten Grignardaddition von Magnesiumverbindungen an Carbonylsubstrate ^{33,34)}, die bisher nur zur Synthese sterisch gehinderter Alkohole ausgenutzt wurde, als Olefinsynthese. Primäre und sekundäre Mg-Organyle lassen sich in sehr guten Ausbeuten mit Fenchon (6) umsetzen.

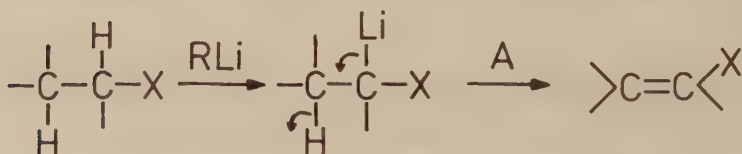


Anknüpfend an Ergebnisse von Wittig ^{75,76,77,78)} konnte D. Schinzer ^{79,80)} mit den Boranen 5 und 3 präparativ interessante Additions-Eliminierungs-Reaktionen an aktivierten Olefinen realisieren, die einer nucleophilen Substitution von vinylischen Wasserstoffatomen durch Carbanionen unter Erhalt der Olefinfunktion entsprechen.



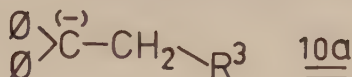
Andere Arbeiten über Hydrideliminierungen (z. B. aus Boranen und Boraten) sind geplant ^{81,82,83)}.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, weitere synthetische Anwendungen der olefinbildenden Hydrideliminierung zu finden und Alternativen bzw. Verbesserungen der bisher gebräuchlichen Methoden zu entwickeln. Es sollte versucht werden, verschiedene Substanzklassen zu metallieren, deren Carbanionen durch die stabilisierende Wirkung von funktionellen Gruppen oder Konjugation zugänglich sind, und mit den bisher erprobten Hydridacceptoren in geeigneter Weise umzusetzen. Als Metallierungsagenzien wurden meist die vielseitigen lithiumorganischen Verbindungen ^{84,85)} eingesetzt, aber auch Natrium, Kalium u. a. An passender Stelle sollten auch mechanistische und stereochemische Studien angeschlossen werden.



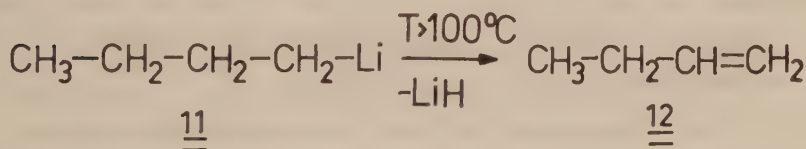
X = funktionelle Gruppe, Doppelbindung, Arylrest, Heteroatom, usw.

2. Hydrideliminierung am Benzhydrylsystem 10a und verwandten Verbindungen



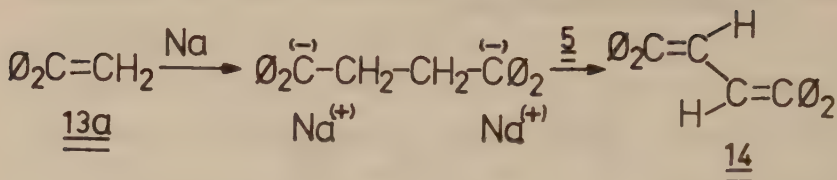
2.1 Borane, insbesondere Triphenylboran (5), als Hydridacceptoren

Die Tatsache, daß einfache lithiumorganische Verbindungen wie n-Butyllithium (n-BuLi 11) bei erhöhter Temperatur Lithiumhydrid abspalten, ist seit langem bekannt. Es handelt sich jedoch nicht um eine allgemeine bzw. präparativ brauchbare Methode ⁸⁴⁾.



Borane als klassische Elektronensextettverbindungen sind isoelektronisch zu Carbeniumionen und sollten daher wie diese grundsätzlich zur Abstraktion eines β -H-Atoms befähigt sein. In bestimmten Fällen gelingt die Abspaltung tatsächlich mit Hilfe von tertiären Boranen wie 3, 4 und 5. Wittig ^{75,76,77,78)} fand, daß Triphenylboran ($\text{B}\emptyset_3$ 5) mit stabilisierten Anionen nicht unter Addition (d. h. At-Komplexbildung ^{53,54)}) sondern unter Hydridtransfer reagiert, z. B. liefert der Umsatz von 1,1-Diphenylethylen (13a) mit Natrium in Tetrahydrofuran (THF) und dann mit

5 Tetraphenylbutadien (14) ⁷⁸⁾:



Versuche mit einfachen Anionen wie n-BuLi (11) schlagen nach Wittig fehl, es bilden sich At-Komplexe ⁷⁶⁾. Dies ist in der Tat in den meisten Fällen die bevorzugte Reaktion ⁸⁶⁾.

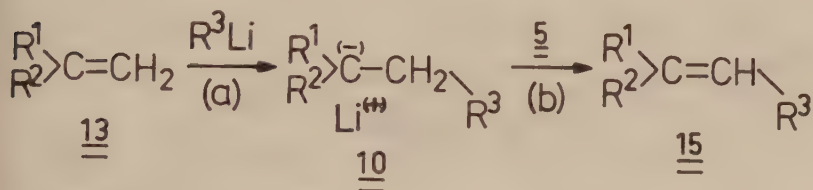


Wittig postuliert, daß für eine erfolgreiche Alkalimetall-Hydrideliminierung mit 5 zwei Voraussetzungen erfüllt sein müssen:

- (a) das metallorganische Kohlenstoffatom muß sterisch abgeschirmt sein (tert. Carbanionen),
- (b) die Olefinierung muß von einer Resonanzstabilisierung begleitet sein (z. B. Produkt 14).

Neuere Ergebnisse von Negishi zeigen, daß auch manche sec. Lithiumorganyle mit sperrigen Trialkylboranen z. T. unter β -Hydrideliminierung reagieren ⁸⁷⁾. M. T. Reetz und W. Stephan nutzen diese Tatsache für Olefinierungsreaktionen an sec. Lithium- und Magnesiumorganylen mit den Tri-sec.-alkylboranen 3 und 4 (s. unter 1.5). An primären Substraten versagen alle bisher getesteten Borane 3 ^{61,63,87)}, 4 ^{61,63)}, 5 ⁷⁶⁾ und bilden At-Komplexe.

Aufbauend auf Ergebnisse von Wittig führen M. T. Reetz und D. Schinzer ^{79,80)} an modifizierten Benzhydryl-systemen 10 mit 5 präparativ interessante Hydrideliminierungen durch (s. unter 1.5):



a : $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \emptyset$

b : $\text{R}^1 = \emptyset, \text{R}^2 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$

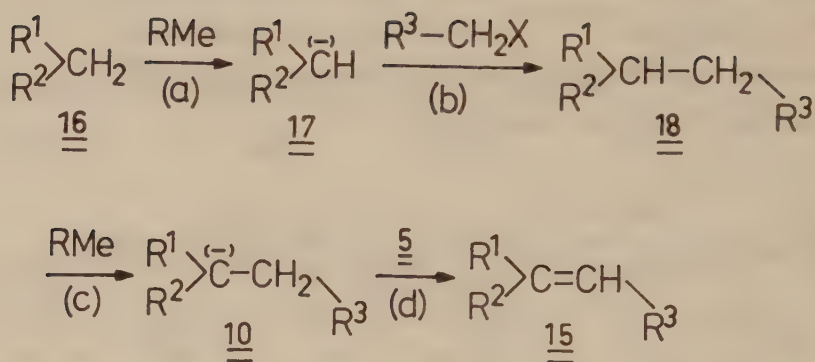
c : $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$

d : $\text{R}^1 = \emptyset, \text{R}^2 = \text{P}\emptyset_2$

e : $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Durch Variation von R^1 und R^2 bzw. der lithiumorganischen Komponente R^3 können hochsubstituierte Ethylene 15 synthetisiert werden, die sonst nur schwer zugänglich sind.

Wendet man eine andere Synthesestrategie an und geht nicht von den Alkenen 13 sondern den entsprechenden Alkanen 16 aus, so erhält man das gleiche Ergebnis 15, wenn man statt einer Addition (a)-Eliminierung (b) eine Deprotonierung (a)-Alkylierung (b)-Deprotonierung (c)-Eliminierung (d) durchführt:

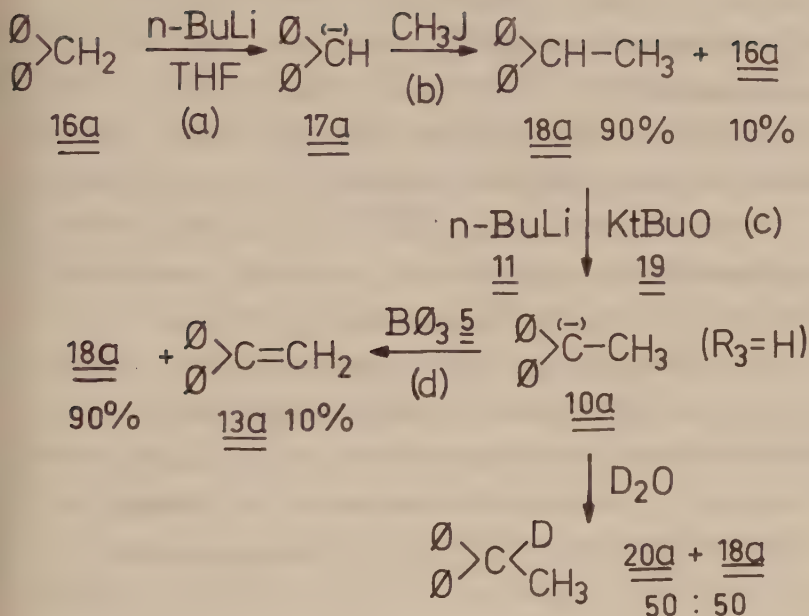


Schema III: Olefine 15 durch Eintopfreaktion aus den Alkanen 16.

Die Synthese hat ihre Vorteile in der besseren Zugänglichkeit der Alkane 16 und in der erleichterten Einführung des Restes R^3 , der hier als primäres Halogenid ($\text{R}^3\text{-CH}_2\text{-X}$) und nicht wie oben als lithiumorganische Verbindung ($\text{R}^3\text{-Li}$), die oft schwieriger machbar ist, eingebaut wird.

2.2 Ergebnisse und Diskussion

Um die Methode zu prüfen, wurden analoge Reste R^1 und R^2 und als einfachstes Beispiel $\text{R}^3 = \text{H}$ gewählt. Es zeigte sich schnell, daß Schritt (a) die größten Schwierigkeiten bereitet. Während die Anionisierung (a) glatt und die Alkylierung (b) quantitativ gelingen und die erfolgreiche Hydrideliminierung (d) außer Zweifel steht, ist eine gute Anionisierung (c) nicht zu erreichen.



Diphenylmethan (16a) läßt sich in Tetrahydrofuran mit n-BuLi (11) zum dunkelroten Anion 17a metallieren; die Lösung wird durch Methyljodid spontan zu 1,1-Diphenylethan (18a) entfärbt. Setzt man 18a direkt weiter mit 11 und schließlich mit BØ₃ (5) um, so lassen sich nach dem Aufarbeiten nur Spuren 1,1-Diphenylethylen (13a) nachweisen (< 3 %).

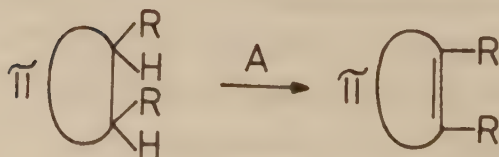
Es stehen nun außer 11 eine Reihe anderer, mehr oder weniger aufwendiger Metallierungsagenczien zur Verfügung ⁸⁸⁾, um dennoch eine Metallierung solcher schwach acider Verbindungen zu ermöglichen, z. B. (a) konzentriertes n-BuLi ⁸⁹⁾, (b) Natriumhydrid (NaH 21) ⁹⁰⁾, (c) Kaliumhydrid (KH 22) ^{91, 92)}, (d) 22 in Verbindung mit Kronenethern ^{93, 94)}, (e) 11 mit N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) ^{95, 96)}, (f) 11

mit Kalium-tert.-butanolat (KtBuO 19)^{97,98,99}, (g) Lithiumdiisopropylamid (LDA 23)¹⁰⁰ und andere Amide^{101,102} oder Lithiumorganyle⁸⁴.

Versuche mit (b), (c) und (e) blieben erfolglos oder lieferten nur wenig deuteriertes Produkt 20a. Das beste Ergebnis brachte die Schlosser-Methode (f): n-BuLi (11) mit überschüssigem KtBuO (19) in Hexan. Der Abfangversuch von 10a mit Deuteriumoxid ergibt aber nur ca. 50 % der deuterierten Verbindungen 20a, obwohl mit der Basenkombination (f) schon Verbindungen vergleichbarer Acidität quantitativ metalliert wurden. Der Umsatz mit der dreifachen Menge $B\phi_3$ (5) nach der Metallierung mit (f) bringt nur ca. 10 % 1,1-Diphenylethylen (13a) (¹H-NMR-spektroskopisch).

Weitere Versuche mit anderen Agenzien 16 wurden nicht unternommen, da die Methode nach Schema III wegen der mangelhaften Anionisierbarkeit der Zwischenprodukte 18 selbst mit komplexen Basensystemen, deren Einsatz wegen At-Komplexbildung mit dem Acceptor ein mehrfaches an 5 erfordert, keine sinnvolle, präparative Alternative zur Additions - Eliminierungs-Methode darstellt.

3. Hydrideliminierung an Dihydroaromaten



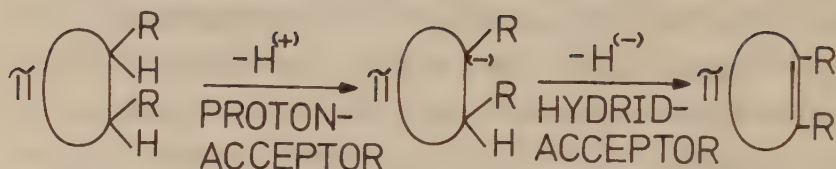
3.1 Dehydrierende Aromatisierungen

Dehydrierungen sind wichtige chemische Prozesse und werden in der Industrie großtechnisch an Metallkatalysatoren (s. unter 1.1, z. B. Pt, Pd usw.) durchgeführt ^{4,40}).

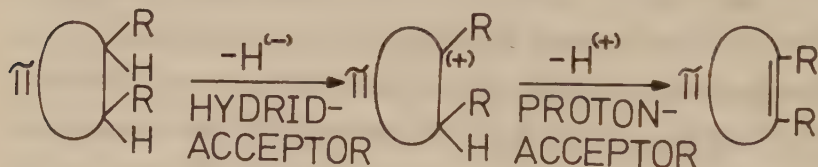
Daneben sind eine Reihe von "chemischen" Aromatisierungsagenzien bekannt ^{40,103,104}), z. B. Chinone, aktives Mangandioxid, Schwefel, Selen, Selendioxid, Aluminiumchlorid, Jod, usw. (s. unter 1.2). Die konventionellen Methoden sind nicht immer befriedigend und schon gar nicht universell anwendbar wegen der Vielzahl der möglichen Nebenreaktionen, auf Grund der oft drastischen Reaktionsbedingungen, die Umlagerungen empfindlicher Substrate induzieren oder auch wegen der hohen Oxidationspotentiale mancher Hydridacceptoren, die teilweise Oxidation und Zersetzung bewirken (s. unter 1.3).

Es ist daher von Interesse, weitere Methoden zu entwickeln, um eine möglichst schonende Aromatisierung empfindlicher Substrate zu erreichen, insbesondere von Verbindungen, die sich nicht mit konventionellen Verfahren dehydrieren lassen ^{103,104}). Das neu entwickelte Verfahren ¹⁰⁵), das auf Deprotonierung-Hydrideliminierung beruht (Typ I), stellt das elektronische Spiegelbild von Chinon-induzierten Prozessen dar, die nach einem Hydrideliminierungs-Deprotonierungs-Mechanismus ablaufen ²) (Typ II).

TYP I



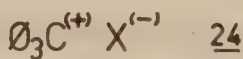
TYP II



Schema IV: Vergleich der neuen Dehydrierung (TYP I) mit der klassischen Chinon-induzierten Dehydrierung (TYP II).

Es galt nun, für den bislang kaum bekannten Typ I die geeignete Kombination Protonacceptor (Base B)-Hydridacceptor (A) zu finden.

3.2 Tritylderivate 24 als Hydridacceptoren



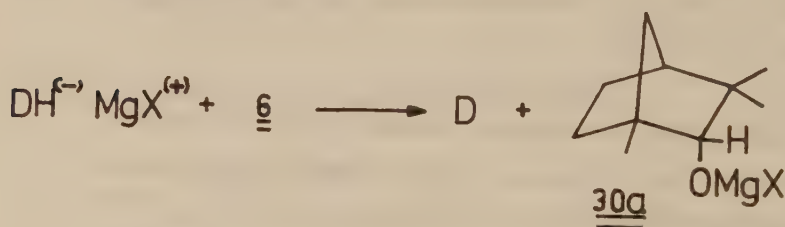
Das Tritylkation ist ein sehr bekannter und häufig eingesetzter Hydridacceptor, der in der Carbeniumchemie gute Erfolge hat ¹⁶⁾. Allgemein bekannt sind die Dauben-Reaktion ¹⁰⁶⁾ zur Darstellung von Tropyliumionen 25, die Herstellung von 1,3-Dioxolenium-Kationen 26 nach Meerwein ⁵¹⁾ oder auch

auf Trityl übertragen ⁵²⁾, erschien diese Strategie aussichtsreich. Sie erfordert jedoch zwei relativ teure Agenzien (z. B. n-BuLi (11) und $\phi_3C^+BF_4^-$ (1)). Deshalb wurde nach einem billigeren Base-Acceptor-Paar gesucht.

3.3 Fenchon (6) als Hydridacceptor



M. T. Reetz und C. Weis ^{64,65)} führten Fenchon (6) als synthetisch wertvollen Hydridacceptor ein (s. unter 1.5). Während die Grignardreduktion ^{33,34)} bisher nur zur Synthese sterisch gehinderter Alkohole präparativ genutzt wurde, wobei die Grignardverbindung nur als Hilfsreagenz ¹¹⁵⁾ diente und das entstehende Olefin flüchtig bzw. nicht von Interesse war, wurde hier die Reaktion "umfunktioniert" zu einer guten Olefinsynthese.



Der Standardhydridacceptor 6 erfüllt eine Reihe wichtiger Voraussetzungen und hat weitere vorteilhafte Eigenschaften:

- (a) er verfügt über eine sterisch abgeschirmte Carbonylgruppe,
- (b) enthält keine enolisierbaren Wasserstoffatome,

- (c) ist leicht vom Reaktionsgemisch abtrennbar,
- (d) durch Oxidation des Fenchols regenerierbar,
- (e) ist billig und als optisch aktives (+) oder (-)-Fenchon erhältlich.

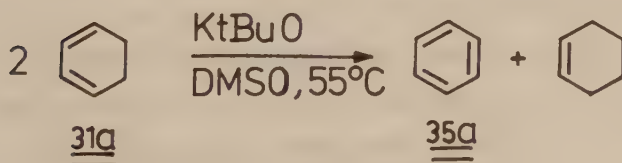
Für den Zweck der einstufigen Dehydrierung kommt ein entscheidender Punkt hinzu und zwar:

- (f) ist Fencholat eine starke, sterisch abgeschirmte Base, die zur Deprotonierung befähigt ist.

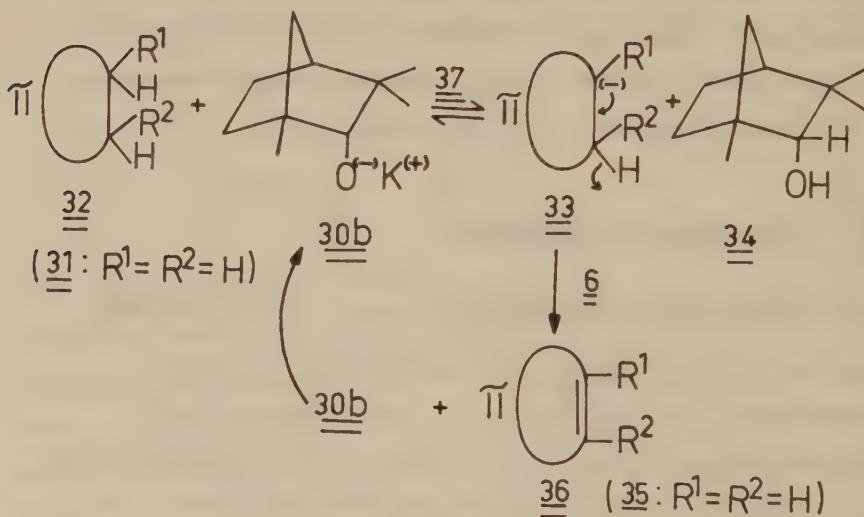
3.4 Ergebnisse und Diskussion

3.4.1 Katalytische Prozesse mit Fenchon (6) als Acceptor

Auf Grund der Tatsache, daß Fencholat 30b als Base (Deprotonierung) und Fenchon (6) als Hydridacceptor (Eliminierung) wirken können, läßt sich die Aromatisierung einstufig mit katalytischen Mengen Base durchführen, da 30b im Aromatisierungsschritt regeneriert wird. Wichtig für den erfolgreichen Ablauf der Reaktion ist die Wahl des Lösungsmittels. Dipolar aprotische Solventien ¹¹⁶⁾ sind gute Lösungsmittel für polare Substrate wie z. B. Carbanionen, haben hohe Siedepunkte und begünstigen S_N2 -Reaktionen.



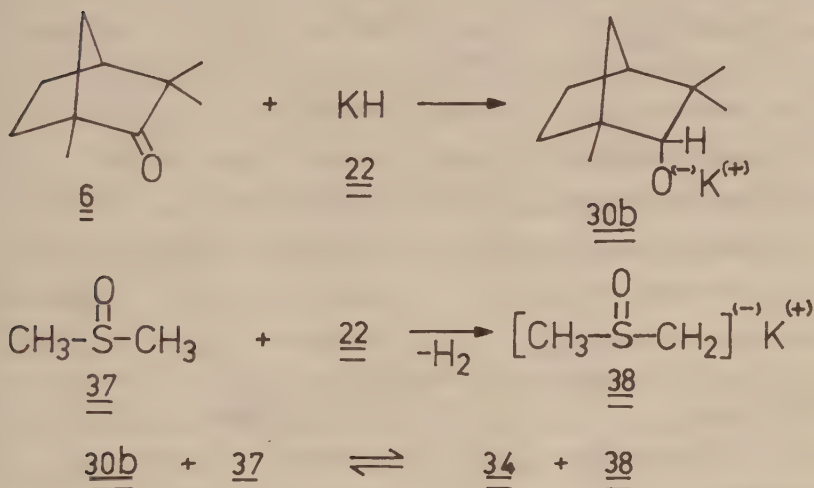
Auf Grund früherer Arbeiten, die eine basenkatalysierte Disproportionierung von Dihydroaromaten im System KtBuO (19)/DMSO (37) via Hydridtransfer beobachten ^{117,118,119}, wurde auch hier Dimethylsulfoxid (37) ^{120,121} eingesetzt.



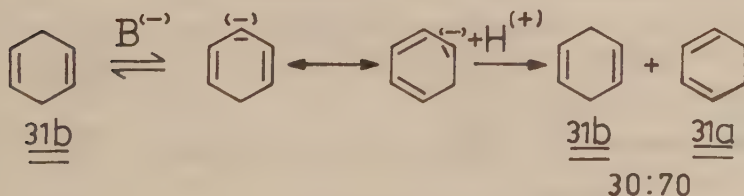
Schema V: Katalytische dehydrierende Aromatisierung mit Kaliumfencholat (30b) in DMSO (37).

Um die Reaktion einzuleiten, wurde Fenchon (6) in DMSO (37) mit katalytischen Mengen (ca. 15-20 Mol %) KH (22) umgesetzt. Nach Zugabe eines Dihydroaromaten 31/32 färbt sich das Reaktionsgemisch meist sofort durch Bildung eines Anions 33. Schließlich wird bis zur quantitativen Umsetzung auf 90-100°C erhitzt (bei niedrigeren Temperaturen verläuft die Reaktion sehr langsam) und hydrolytisch aufgearbeitet. Es spielt für den Reaktionsablauf keine Rolle, ob KH (22) direkt oder Fencholat 30b bzw. das Dimethylanion 38 ⁹⁰ die Deprotonierung zu 33 initiieren

und ob 30b oder 38 die Anionisierung fortsetzen, da alles zum gleichen Ergebnis führt. Die DMSO-Qualität ist für eine erfolgreiche Reaktion wichtig.



Es können isomere ortho- und para-Dihydroaromaten wie z. B. 31a-b eingesetzt werden, da unter den Reaktionsbedingungen Isomerisierung eintritt ^{122,117,118,119}).



Die Anwendbarkeit der Methode wurde anhand einer Reihe von Dihydroaromaten (die käuflich oder leicht zugänglich sind 11,123,124,125,126) und verwandten Verbindungen geprüft.

Dihydroaromat <u>31/32</u>	Zeit ^{a)} in h	Produkt <u>35/36</u>	Ausbeute ^{b)} in %
1,3-Cyclohexadien (<u>31a</u>)	120	Benzol ^{c)}	68 (-)
1,4-Cyclohexadien (<u>31b</u>)	120	Benzol ^{c)} (<u>35a</u>)	68 (-)
1,2-Dihydronaphthalin (<u>31c</u>)	22	Naphthalin	95 (77)
1,4-Dihydronaphthalin (<u>31d</u>)	22	Naphthalin (<u>35c</u>)	90 (70)
9,10-Dihydroanthracen (<u>31e</u>)	25	Anthracen (<u>35e</u>)	98 (80)
5,12-Dihydrotetracen (<u>31f</u>)	40	Tetracen ^{d)} (<u>35f</u>)	- (85)
2,3-Diphenyl-5,6-dihydro- pyrazin (<u>31g</u>)	40	2,3-Diphenyl- pyrazin (<u>35g</u>)	75 (52)
9,10-Dihydrophenanthren (<u>31h</u>)	38	Phenanthren (<u>35h</u>)	-
Acenaphthen (<u>31i</u>)	33	Acenaphtylen (<u>35i</u>)	-
9,10-Dimethyl-9,10-dihydro- anthracen (<u>32a</u>)	30	9,10-Dimethyl- anthracen (<u>36a</u>)	96 (78)
9-Methyl-10-ethyl-9,10-di- hydroanthracen (<u>32b</u>)	30	9-Methyl-10-ethyl- anthracen (<u>36b</u>)	92 (75)
9-Trimethylsilyl-9,10-di- hydroanthracen (<u>32c</u>)	24	Anthracen (<u>35e</u>)	80 (-)
cis-9,10-Bis(trimethylsilyl)- 9,10-dihydroanthracen (<u>32d</u>)	24	Anthracen (<u>35e</u>)	50 (-)

a) Reaktionszeit in DMSO bei 90-100°C, 15-20 Mol % KH (22),
Überschuß an Fenchon (6).

b) ¹H-NMR-Ausbeute, isolierte Ausbeute in Klammern.

c) Bei 70°C, GC-Ausbeute.

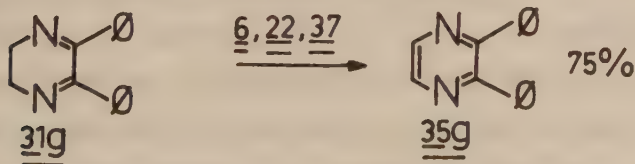
d) Sublimierte Ausbeute.

Tabelle I: Aromatisierungen nach Schema V

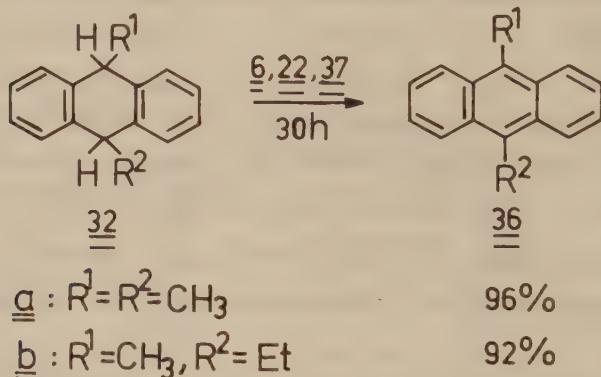
Einfache Dihydroaromaten 31a-e lassen sich glatt aromatisieren, wenngleich bei den angewendeten Bedingungen oft nicht identifizierte Beiprodukte auftreten. Die großen Differenzen zwischen isolierter und ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelter Ausbeute sind begründet durch kleine Ansätze (5 mmol). Die Aromaten lassen sich nach der Hydrolyse entweder direkt aus Ethanol oder nach dem Abtrennen des Fenchon/Fenchol-Gemisches (6/34) durch Filtration über basischem Aluminiumoxid mit Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) und anschließendem Umkristallisieren aus Ethanol (EtOH) gewinnen.

Erfreulich ist die glatte Dehydrierung von 31f zu 35f, da polycyclische Dihydroaromaten mit Chinonen Cycloadditionen eingehen ⁵⁵⁾. Bei anderen Dihydroaromaten, 9,10-Dihydrophenanthren (31h) und Acenaphthen (31i), gelingt die Aromatisierung nicht, offenbar weil die Anionisierung versagt.

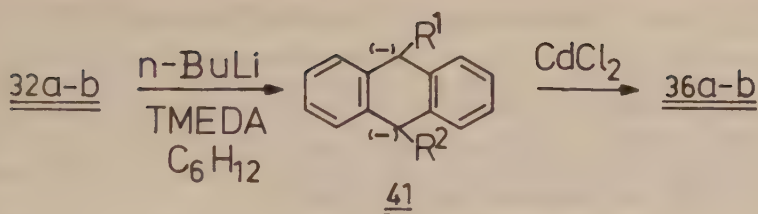
Die Umsetzung von Stickstoffheterocyclen führt zu teilweiser bis völliger Zersetzung (Ausnahme 31g):



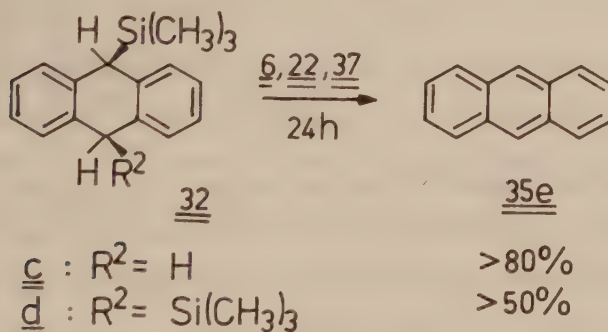
Verbindungen wie die 9,10-Dialkyl-9,10-dihydroanthracene 32a-b finden besonderes Interesse bei stereochemischen Studien ^{127,128}). Sie sind leicht aus Anthracen (35e) durch reduktive Alkylierung oder aus 9,10-Dihydroanthracen (31e) durch Deprotonierung-Alkylierung zugänglich ^{127,128}). Die Dehydrierung derartiger Verbindungen schlägt mit den klassischen Agenzien (S, SeO₂, Pd/C, $\phi_3C^+ClO_4^-$, DDQ, usw.) fehl oder liefert nur mäßige Ausbeuten (< 50 %) ^{103,104}), während sie nach Schema V gut gelingt.



Die bisher einzige glatte Umwandlung 32a-b → 36a-b von Harvey ^{103,104,119}) beruht auf doppelter Anionisierung mit überschüssigem n-BuLi (11) in TMEDA gefolgt von oxidativer Aromatisierung mit Cadmiumchlorid (CdCl₂). Nachteilig sind dabei die aufwendige Metallierung mit der vierfachen Menge n-BuLi (11) in TMEDA zum Dianion 41 und die Verwendung von toxischen Cadmiumverbindungen.

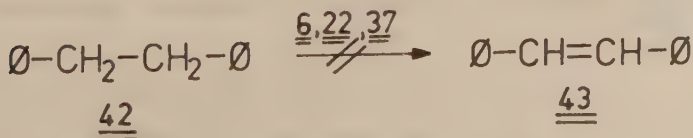


Die Umsetzung der empfindlichen Substrate $\underline{\underline{32c-d}} \rightarrow \underline{\underline{36c-d}}$ ^{129,130}) nach Schema V schlägt fehl, es entsteht unter Desilylierung und Aromatisierung Anthracen ($\underline{\underline{35e}}$) (dito mit anderen klassischen Methoden ¹²⁹).

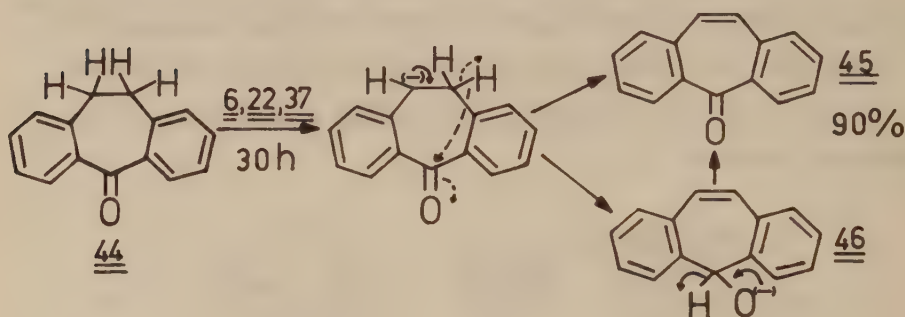


Bei einem Abfangversuch nach fünf Stunden Reaktionszeit ist 9-Trimethylsilyl-9,10-dihydroanthracen ($\underline{\underline{32c}}$) bereits zu mehr als 90 % desilyliert ($\underline{\underline{32e}}:\underline{\underline{35e}}:\underline{\underline{31e}} = 1:3:9$).

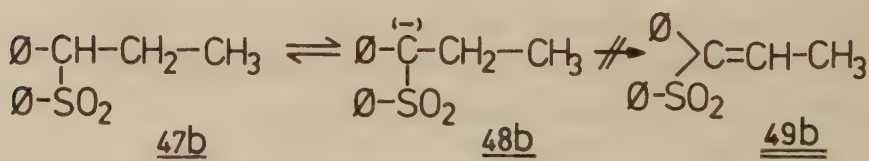
Im Gegensatz zur Aromatisierung gelingt die olefinbildende Dehydrierung in der Regel nicht, da Fencholat $\underline{\underline{30b}}$ als Base zu schwach ist, z. B.:



Eine Ausnahme bildet 10,11-Dihydro-5H-dibenzo[*a,d*]-cyclohepten-5-on (44), wie seine glatte Umwandlung in 45 dokumentiert (eventuell verläuft die Reaktion durch intramolekularen Hydridtransfer über das Alkoholat 46, das allerdings nicht nachgewiesen werden konnte).



Einen weiteren Sonderfall stellen Sulfone wie 47b dar, die trotz deutlich sichtbarer Anionisierung (Farbe!) kein Hydrid eliminieren (zur Synthese und Reaktion von 47 mit Boranen s. unter 6.2.1 und 6.2.2).

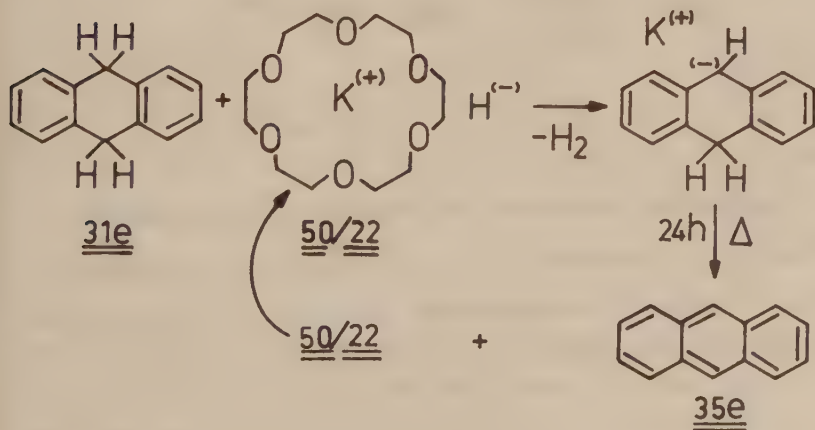


Dies ist entweder auf eine zu große Stabilität von 48b oder auf eine sterische Hinderung der Hydrideliminierung mit Fenchon (6) an sperrigen, tertiären Carbanionen zurückzuführen.

3.4.2 Katalytische Reaktionen ohne Acceptor

Es wurden auch einige Versuche ohne Hydridacceptor durchgeführt, basierend auf der Tatsache, daß bestimmte Lithiumorganyle bei erhöhten Temperaturen Lithiumhydrid abspalten können (s. unter 2.1) ⁸⁴⁾. Ebenso könnten Anionen wie 33 spontan Hydrid abgeben, wenn man ihre bereits vorhandene Tendenz zur Aromatisierung noch steigert, indem das Gegenion Kalium mit Kronenether ¹³¹⁾ komplexiert und dadurch der anionische Zustand destabilisiert wird. Es ist bekannt, daß Kronenether Carbanionreaktivitäten erhöhen ("nackte" Anionen).

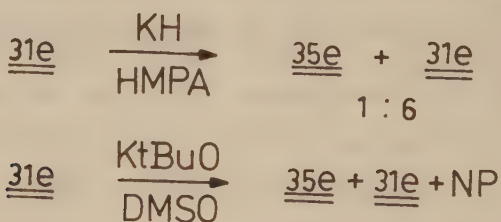
Dazu wurden katalytische Mengen KH (22) mit 18-Crown-6 (50), der spezifisch für die Komplexbildung von Kaliumionen geeignet ist ^{93,94)}, versetzt und mit 31e in Tetrahydrofuran (THF) oder Toluol erhitzt.



Schema VI: Katalytische Dehydrierung ohne Acceptor,
induziert durch 18-Crown-6 (50).

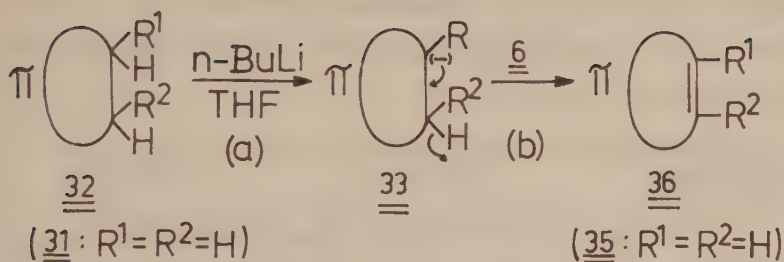
Es werden aber nur geringe Mengen Anthracen (35e) gebildet (15-20 %), die in etwa dem eingesetzten Prozentsatz 22 entsprechen. Die Olefinierung scheint hierbei ein Autoxidationsprozeß zu sein, da die Anwesenheit von Sauerstoff nicht völlig auszuschließen ist ^{132,133}).

Ein Versuch mit KH (22) in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) (51) ¹³⁴) deutet in die gleiche Richtung. Versuche mit 20 Mol % KtBuO (19) in DMSO (37) (bei 90°C oder am Rückfluß, NP = Nebenprodukte) lassen den Schluß zu, daß hier ein spontaner Hydridverlust auftritt, der allerdings sehr langsam und nicht glatt erfolgt. Die Anwesenheit eines speziellen Hydridacceptors wie Fenchon (6) ist daher notwendig.



3.4.3 Äquimolare Umsetzungen mit Fenchon (6) als Acceptor

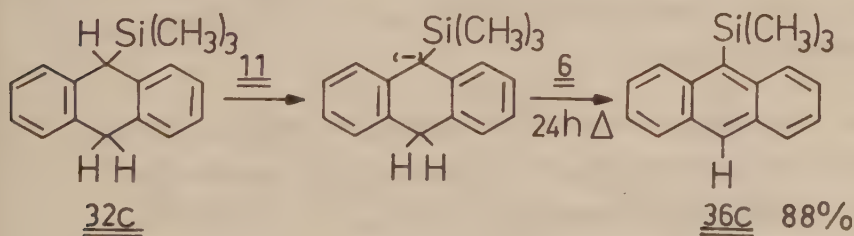
Die unter 3.4.1 beschriebenen Aromatisierungen können ebenso zweistufig ausgeführt werden durch quantitative Anionisierung (a) und Hydrideliminierung (b) mit Fenchon (6) in THF.



Schema VII: Zweistufige Aromatisierung durch Deprotonierung (a) und Hydrideliminierung (b).

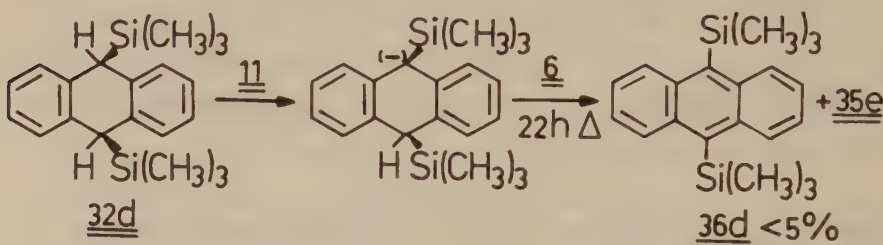
Die Reaktionsführung gestaltet sich schonender als bei den katalytischen Umsetzungen und es treten keine Zersetzungsprodukte auf. So läßt sich z. B. 9,10-Dihydroanthracen (31a) sauber und quantitativ aromatisieren.

Besonders wertvoll ist die Reaktion für die Dehydrierung von 32c → 36c in sehr guten Ausbeuten, die bisher nur nach der Harvey-Methode (80 %) ¹²⁹⁾ ohne Desilylierung gelang.



Leider gelingt die Reaktion nicht mit der Disilylverbindung 32d. Fenchon (6) in THF oder Dioxan bewirkt keine Dehydrierung, allerdings wird auch keine Desilylierung beobachtet, sondern 32d unverändert zurückgewonnen. Der Fehlschlag kann auf sterische Hinderung der Hydrideliminierung durch die sperrige Trimethylsilylgruppe zurückge-

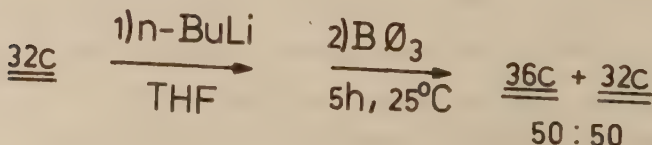
führt werden. Lediglich beim Einsatz von THF/HMPA (ca. 2:1)¹³⁵⁾ lassen sich Spuren Produkt 36d nachweisen, während der Rest unter Desilylierung abreagiert.



3.4.4 Reaktionen mit Boranen als Acceptor

Die tertiären Borane 3, 4 und 5 dürften grundsätzlich ebenso geeignet sein als Hydridacceptoren bei der Aromatisierung. Der katalytische Einsatz des Base-Acceptor-Paares KtBuO (19)/Tri-sec.-butylboran (3) in DMSO (37) bei 90°C analog zu Schema V (Kaliumfencholat (30b) Fenchon (6)) ergibt keine glatte Aromatisierung. Die Dehydrierung verläuft sogar langsamer als mit KtBuO (19) in DMSO ohne eigentlichen Acceptor.

Einen Fortschritt bedeutet der Einsatz von BØ₃ (5) bei den äquimolaren Umsetzungen. So liefert BØ₃ (5) bereits nach fünf Stunden bei Raumtemperatur 50 % 36c (und 50 % Edukt 32c), während Fenchon (6) (s. unter 3.4.3) Rückfluß erfordert.

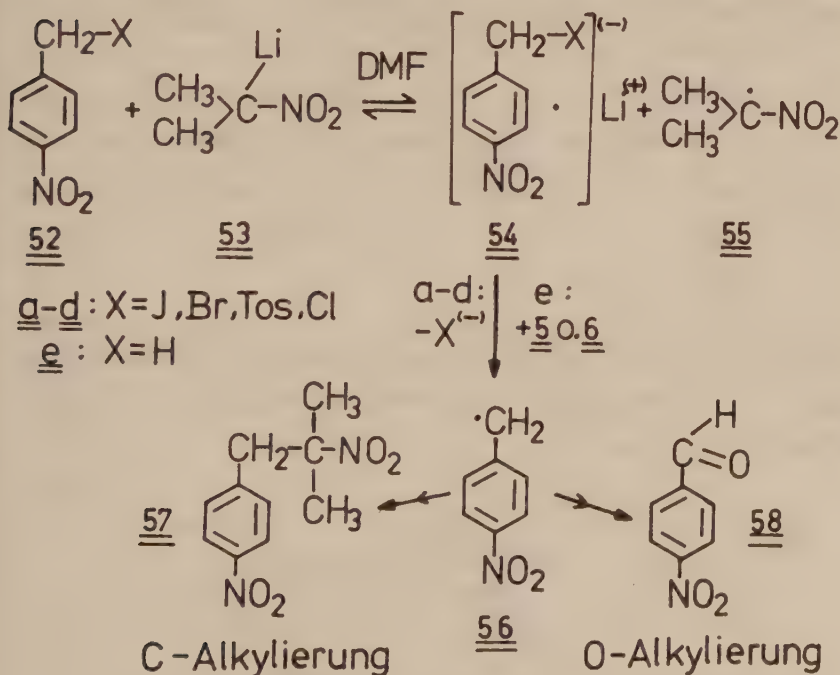


Bei der Dehydrierung von 32d versagt $B\emptyset_3$ (5) wie vorher schon Fenchon (nur Ausgangsverbindung).

4. Versuche zur Hydrideliminierung aus Radikalanionen

4.1 Die radikalische Substitution nach Kornblum

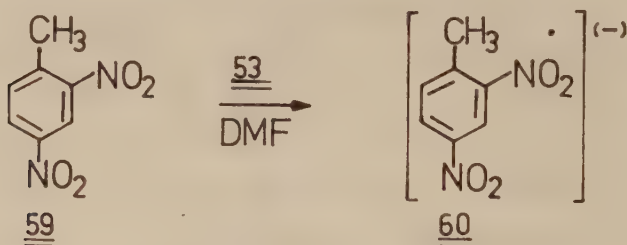
Die Kornblum-Reaktion ¹³⁶⁾ zur Synthese von Nitrobenzolen mit hochsubstituierten Seitenketten ist wohlbekannt in der organischen Chemie und verläuft über einen Radikalkettenmechanismus, dabei u. a. über Radikalanionen.



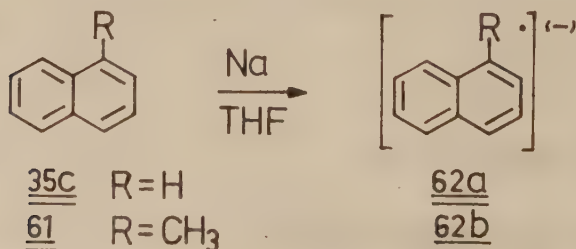
Schema VIII: Die radikalische Substitution nach Kornblum.

Es stellte sich die Frage, ob Hydridabstraktion aus Radikalanionen wie 54e möglich ist.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist, daß die Güte der Abgangsgruppe X eine entscheidende Rolle bei der Produktverteilung spielt (Verhältnis C-Alkylierung 57 zu O-Alkylierung 58). Während gute Abgangsgruppen wie X=J, Br überwiegend das unerwünschte Folgeprodukt der O-Alkylierung 58 ergeben, liefert die schlechtere Abgangsgruppe X=Cl fast nur C-alkyliertes Produkt 57 ¹³⁷). Hydrid als sehr schlechte Abgangsgruppe sollte daher nur zu 57 führen. Wegen der leichteren Bildung eines Radikalanions in Dimethylformamid (DMF) wurde auch 2,4-Dinitrotoluol (59) eingesetzt.



Schließlich wurde geprüft, wie sich einfache Radikalanionen 62a ^{138,139}) und 62b ¹⁴⁰) gegenüber Fenchon(6) als Hydrid-acceptor verhalten.



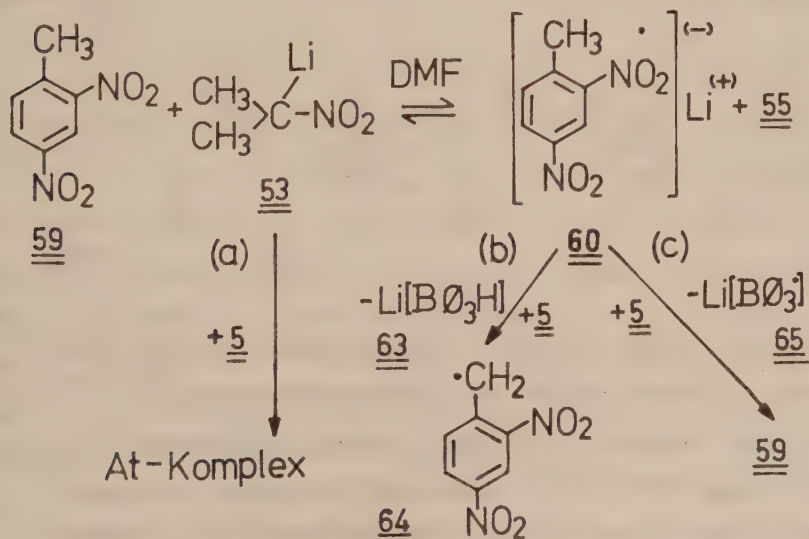
4.2 Ergebnisse und Diskussion

Nach einigen Versuchen war bereits klar, daß aus den Radikalanionen 54e und 60 keine Hydridabstraktion gelingt.

Die Reaktionsführung nach Schema VIII gestaltet sich einfach, z. B. wird der Aromat 59 in DMF gelöst und mit dem Lithiumsalz des 2-Nitropropans (53) versetzt (tiefviolette Farbe durch spontane Radikalanionbildung zu 60). Nach Zugabe von Fenchon (6) bleibt die Reaktionslösung unverändert und man erhält schließlich die Edukte quantitativ zurück.

Bei der Verwendung von $B\emptyset_3$ (5) als Hydridacceptor beobachtet man eine spontane Farbreaktion (zunächst Farbaufhellung, dann Farbumschlag von tiefviolett nach dunkelgrün). Nach hydrolytischem Aufarbeiten (keine Wasserstoffentwicklung) erhält man die Edukte zurück, bzw. zersetztes $B\emptyset_3$ (5).

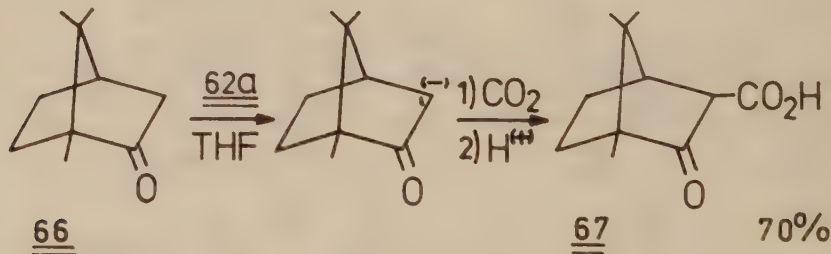
Wegen der Komplexität der Reaktion ist eine genaue Analyse des Ablaufs schwierig. Daher sind hier nur einige Bemerkungen angebracht.



Schema IX: Reaktionsmöglichkeiten des Radikalanions 60 mit $B\emptyset_3$ (5).

Die gewünschte Hydridabspaltung (b) in Schema IX kann ausgeschlossen werden, da keine Wasserstoffentwicklung bei der Aufarbeitung durch Zersetzung von 63 und keine Folgeprodukte von 64 auftreten. Weg (a) sollte zur völligen Entfärbung führen (Rückreaktion durch At-Komplexbildung), liefert allerdings auch die Edukte zurück und ist somit möglich. Reaktion (c) ist denkbar und beinhaltet einen Elektronentransfer ^{138,141)} vom Radikalanion 60 auf $B\phi_3$ (5) zum grüngefärbten Radikalanion 65 ^{142,78)}. 65 sollte aber wie auch 63 mit Wasser oder Mineralsäuren Wasserstoff entwickeln, was nicht beobachtet werden konnte. Allerdings könnte es bereits im Reaktionsgemisch zur Zersetzung kommen.

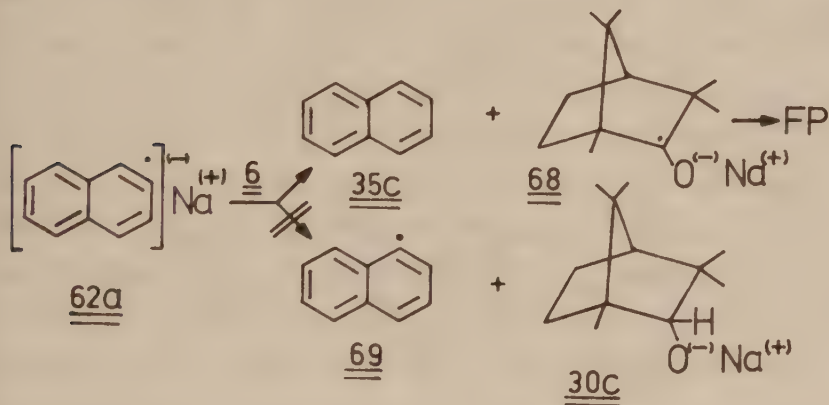
Reine C-H-Radikalanionen wie 62a-b reagieren sowohl als starke Basen als auch in Elektronentransferreaktionen ^{141,143)}. So wird sogar Campher (66) von 62a in α -Position zur Carbonylgruppe deprotoniert ¹⁴⁴⁾.



Die typische Reaktion dieser Radikalanionen ist aber nicht die Deprotonierung sondern der Elektronentransfer ^{141,143)}. Aromatische Carbonylverbindungen werden durch Naphthalin-Natrium (62a) glatt unter Elektronenübertragung reduziert entweder durch einen Ein-Elektronen-Transfer zu den Diolen bzw. Pinakolen oder eine Zwei-Elektronen-Reduktion zu den

Alkoholen ¹⁴³⁾. Über Reaktionen mit aliphatischen Ketonen ist sehr wenig bekannt, es kommen Additionen, Reduktionen und Polymerisationen vor ¹⁴³⁾.

Gibt man Fenchon (6) zu einer dunkelgrünen Lösung von 62a in THF, so schlägt die Farbe sofort nach rotbraun um, danach erfolgt Verfärbung nach dunkelbraun. Nach dem Aufarbeiten erhält man Naphthalin (35c) quantitativ zurück und ein polymeres Gemisch, das u. a. wenig Fenchol (34) enthält (FP = Folgeprodukte).



Das Auftreten von Ketylradikalen 68 ¹⁴⁵⁾, die auch manchmal bei der Grignardreduktion mit sperrigen Reaktionspartnern über einen SET-Mechanismus (single electron transfer) gebildet werden ^{146,147)}, ist wahrscheinlich, zumal ein Versuch mit Fenchon (6) und metallischem Natrium in gleicher Weise abläuft (rotbraunes Ketylradikal 68).

Vom Produktgemisch konnten ca. 50 % Edukt 61 und 30 % Fenchol (34) abgetrennt werden. Fenchon (6) ist nur noch in Spuren vorhanden, der Rest besteht aus einem polymeren Harz, das sowohl die Naphthylmethyl-Gruppierung als auch den Fenchyl-Rest enthält.

Von den vielen möglichen Reaktionen in Schema X seien hier einige Punkte diskutiert:

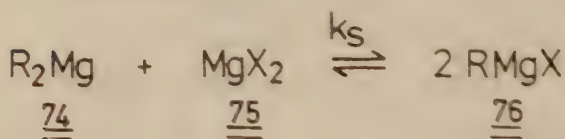
Fenchol (34) könnte sowohl über Weg (a-b-d) als auch über die gewünschte Hydridübertragung (c-d) entstehen. Die Pinakolbildung (a-e) scheint aus sterischen Gründen nicht möglich. Schritt (b) ist sehr unwahrscheinlich, da zur Bildung eines Dianions 71 ein niedriges zweites Reduktionspotential nötig ist ¹⁴³). Dianionen bei der Reduktion aliphatischer Ketone werden heute praktisch ausgeschlossen ^{145,148}), während sie früher bei der Reduktion sterisch gehinderter Ketone wie Campher (66) diskutiert wurden ¹⁴⁸). Die Bildung von Polymeren kann über 68 (Ringsprengung?) und 70 erfolgen, es könnten auch Zwischenstufen wie 72 und 73 oder Additionen am Naphthylgerüst involviert sein. Rekombinationsprodukte wie 72 und 73 konnten aber nicht isoliert werden. Da aber Fenchol (34) als Produkt auftritt, ist ein primärer Hydrid-transfer (Weg c) wahrscheinlich.

In den wenigen bisher in der Literatur beschriebenen, analogen Fällen treten ebenfalls Produktgemische wechselnder Zusammensetzung auf ¹⁴³). Eine genaue Untersuchung steht hier noch aus, ist aber im Zusammenhang mit präparativ nutzbaren Hydridübertragungsreaktionen nicht lohnenswert.

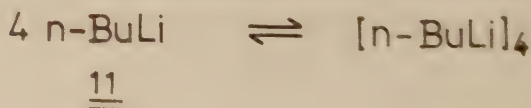
5. Versuche zur Hydrideliminierung aus Lithiumalkylverbindungen

5.1 Vergleich mit der Grignardreduktion

Während die Grignardreduktion von Alkylhalogeniden mit Fenchon (6) gut untersucht ist und präparative Anwendung findet ^{64,65)} (s. unter 1.5 und 3.3) stehen analoge Untersuchungen mit Alkyl lithiumverbindungen noch aus. Es sind lediglich Informationen darüber vorhanden, daß einige Alkali-Organyle mit Fenchon (6) unter Addition reagieren ^{149, 61)}. Von vorneherein ist nicht zu erwarten, daß Li-Organyle an Fenchon (6) addieren, denn sowohl MgX- als auch Li-Organyle liegen in etherischen Lösungsmitteln aggregiert und nicht frei vor, wenn auch den Lithiumverbindungen eine höhere Reaktivität in Bezug auf Additionen zukommt ⁸⁴⁾. Das Schlenk-Gleichgewicht beschreibt die Zusammensetzung der Grignardverbindungen in polaren Lösungsmitteln wie Diethylether (Et₂O) ^{146,149)}:



Dialkylmagnesium 74 und RMgX 76 sind außerdem in den üblichen Konzentrationsbereichen 1-3fach assoziiert ^{146, 149)}. Andererseits liegt z. B. n-BuLi (11) in Et₂O tetramer vor ^{149, 150)}.

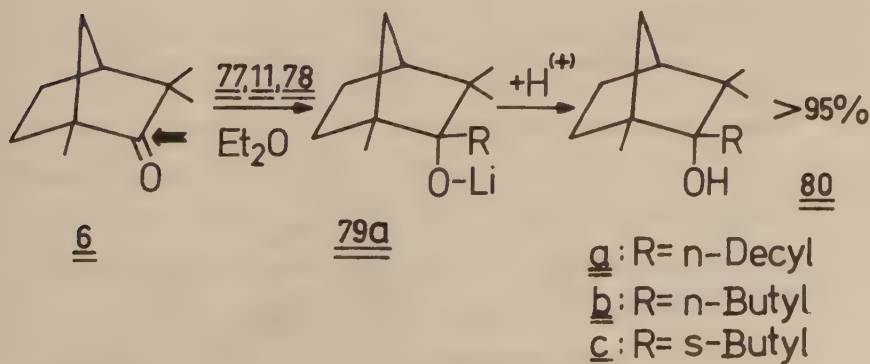


Auf die olefinbildende Hydrideliminierung aus einfachen Lithium-Organen durch Erhitzen wurde bereits hingewiesen (s. unter 2.1) ⁸⁴⁾. Außerdem ist ein Beispiel bekannt, daß Alkylolithiumverbindungen analog zur Grignardreduktion reduzierend wirken können. Bei der Einwirkung von primären Li-Organen auf Keto-Steroide treten neben der erwünschten Addition als Nebenprodukte reduzierte, sekundäre Alkohole auf, die nur via Hydridtransfer zu erklären sind ^{151,84)}.

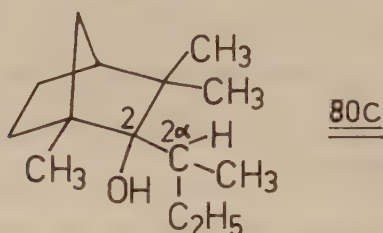
Eine Hydrideliminierung aus Li-Organen hätte den Vorteil im Vergleich zu der aus Grignardverbindungen, daß lithiumorganische Verbindungen auf verschiedenen Wegen allgemeiner zugänglich sind (s. Schema II).

5.2 Ergebnisse und Diskussion

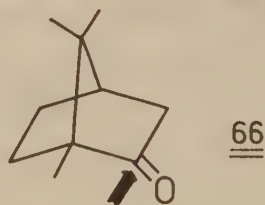
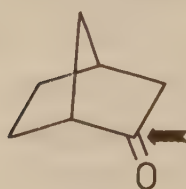
Umsetzungen von (+)-Fenchon (purum, 98 % rein, Fluka AG) mit n-Decyllithium (77), n-BuLi (11) und sec.-BuLi (78) führen zu quantitativer Addition. Nach dem oben Gesagten ist zumindest die glatte Addition der sekundären Lithiumverbindung 78 erstaunlich und überraschend.



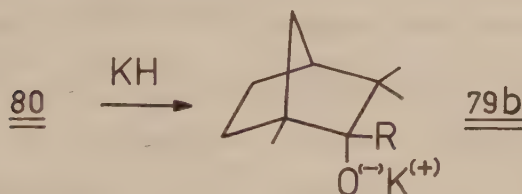
Die tertiären Alkohole 80a-b wurden vollständig charakterisiert. An Hand der ^{13}C -Spektren ^{152,153)} (Anzahl der Signale) wurde erwiesen, daß es sich um stereochemisch einheitliche Produkte handelt. Beim Alkohol 80c, wo mit sec.-BuLi (78) in α -Position zum Carbonylkohlenstoff des Fenchons (6) ein weiteres asymmetrisches Zentrum gebildet wird, entsteht offenbar ein Diastereomerenpaar ($S_{C-2} R_{C-2\alpha}$ und $S_{C-2} S_{C-2\alpha}$, racemisch am C-2 α , scharfe Dubletts im ^{13}C -Spektrum).



Auf Grund früherer Arbeiten an bicyclischen Ketonen ¹⁴⁹⁾ ist anzunehmen, daß der Angriff an der Carbonylgruppe von 6 in allen drei Fällen von der exo-Seite erfolgt bzw. stereoselektiv zu den endo-Alkoholen führt. Die Reduktion von 6 mit komplexen Lithiumaluminiumhydriden führt ebenfalls nur zum endo-Fenchol ^{155,156)}. Die Stereospezifität entspricht der an Norcampher (81) und ist umgekehrt wie am Campher (67). Dies steht im Einklang mit der Grignardaddition an diese Ketone ¹⁴⁹⁾.



Die tertiären Alkohole 80a-c könnten von Interesse sein als sterisch gehinderte Basen, zumal sie sehr leicht in praktisch quantitativer Ausbeute und dazu mit variablem Rest R zugänglich sind. Sie dürften sich, wie an anderen derartigen, sperrigen Alkoholen von Brown ¹⁵⁷⁾ beschrieben, mit KH (22) glatt deprotonieren lassen.



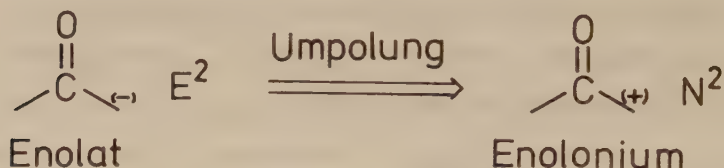
Solche Basen werden in der organischen Chemie zunehmend angewendet und sind wichtig bei der stereospezifischen, kinetisch kontrollierten Hofmann-Eliminierung und neigen nicht zu unerwünschten Nebenreaktionen ^{157,66,67,68)}.

6. Hydrideliminierung an funktionalisierten, stabilisierten Anionen

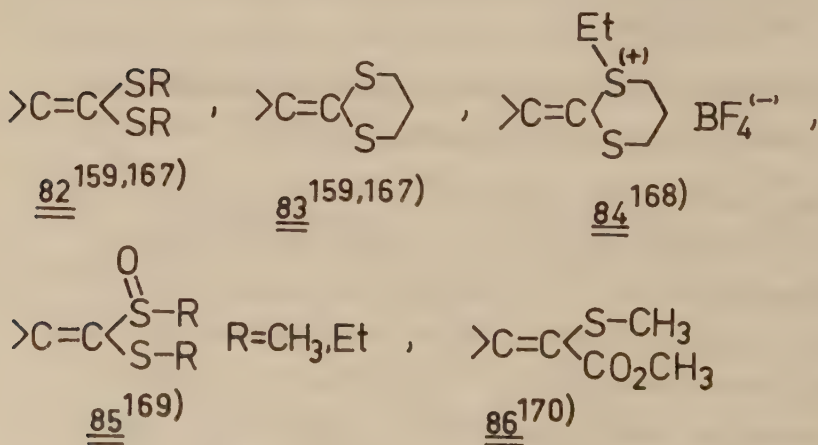
6.1 Synthese α -substituierter Aldehyde via Hydrideliminierung aus Ketenthioacetal-Vorläufern

Die Synthese α -alkylierter Carbonylverbindungen gehört als C-C-verknüpfende Reaktion zu den wichtigsten organischen Syntheseoperationen ¹⁵⁸⁾. Sie verläuft klassisch über Enamine oder Enolat-Ionen, die dann am α -C-Atom elektrophil angegriffen werden (E^2 -Typ) ¹⁵⁹⁾. Während Keto-Enolate weitgehend zu beherrschen sind ¹⁶⁰⁾, sind Aldehyd-Enolate bis in jüngster Zeit nicht allgemein α -alkylierbar ¹⁶¹⁾ wegen ihrer Tendenz zur Aldolkondensation ¹⁶²⁾. In den

letzten zehn Jahren wurde daher eine Vielzahl von Methoden entwickelt zur Umpolung der Reaktivität an der Carbonylgruppe und benachbarten C-Atomen.

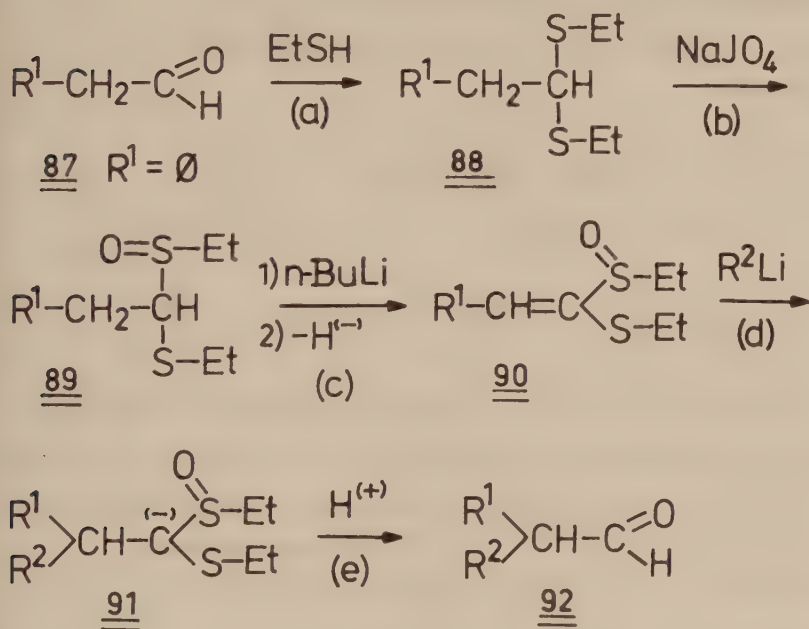


Da solche nucleophil angreifbare Enolonium-Ionen als Synthone für Enolat-Ionen nicht direkt darstellbar sind, werden sie in maskierter Form eingesetzt ¹⁶³⁾, von deren Vielzahl die Schwefel-tragenden Reagenzien eine erhebliche Bedeutung haben und breite Anwendung erfahren ^{159,164,165,166)} (andere maskierte Enolonium-Ionen sind α -Chlornitrone, α,β -ungesättigte Nitroverbindungen oder auch Tosylazoolefine ¹⁶³⁾). Es sind eine Reihe solcher Ketenthioacetale (und verwandte Verbindungen) bekannt ¹⁵⁹⁾:



In diesem Zusammenhang sollte geprüft werden, ob derartige synthetisch wertvolle, maskierte Enolonium-Ionen durch Deprotonierung-Hydrideliminierung aus den entsprechenden Alkan-Derivaten zugänglich sind.

Während die Anwendung einfacher Ketenthioacetale wie 82 und 83 als N²-Bausteine begrenzt ist, wird 85 synthetisch häufig genutzt ¹⁵⁹⁾. Es wurde daher laut Schema XI versucht N²-Reagenzien vom Typ 85 via Hydrideliminierung darzustellen.



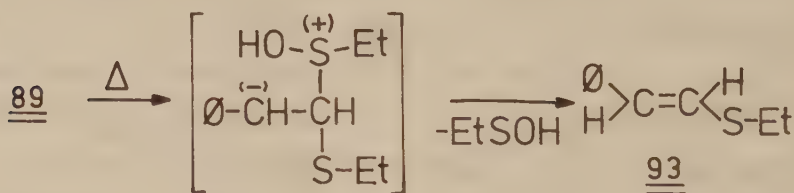
Schema XI: Nucleophile Alkylierung von Phenylacetaldehyd

(87) zum Produkt 92 über den N²-Baustein 90.

Alle Stufen außer der eigentlichen Hydrideliminierung (c) sind bekannt (Stufe (d) und (e) s. Lit. ¹⁵⁹).

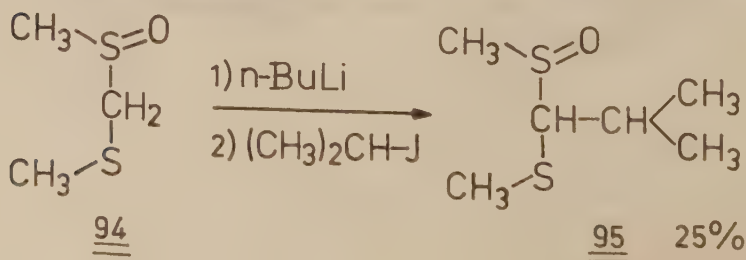
6.1.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

Als Testsubstanz wurde Phenylacetaldehyd (87) gewählt, mit Ethylmercaptan ¹⁷¹ zum Thioacetal 88 ¹⁷²) umgesetzt (Stufe (a) 73 %) und mit Natriummetaperjodat (NaJO_4) ¹⁷³) selektiv zum Monosulfoxid 89 oxidiert (Stufe (b) 85 %). 89 wird als Rohprodukt direkt zur Hydrideliminierung (Stufe (c)) verwendet, da es beim Destillieren quantitativ Ethylsulfensäure abspaltet.



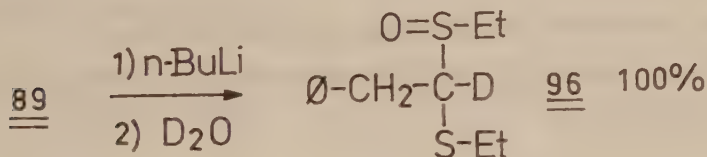
Da als Produkt 93 auftritt, handelt es sich wohl um eine durch geringe basische Verunreinigungen katalysierte Eliminierung (s. Massenspektrum von 89), die auch präparativ genutzt wird ^{69,174}), und nicht um die verwandte, sauer-katalysierte Pummerer-Umlagerung ^{175,176}).

Außerdem wurde das Sulfoxid 95 eingesetzt, das aus Methylmethylthiomethylsulfoxid (94) ^{177,178}) darstellbar ist.



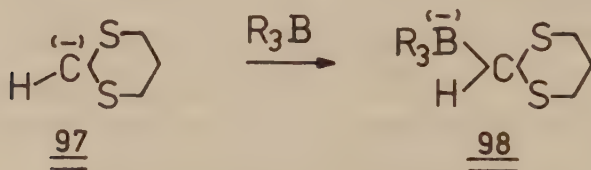
6.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Das Sulfoxid 89 wurde nach Schema XI mit n-BuLi (11) bei 0°C in THF oder Et₂O anionisiert ¹⁷⁸⁾ und anschließend mit den Hydridacceptoren 1, 3, 5 und 6 umgesetzt. In keinem Fall resultiert das gewünschte Olefin 90. 1-Ethylsulfinyl-1-ethylthio-2-phenylethylen (90) sollte, falls es gebildet wird, stabil sein, wie Arbeiten von Ogura am gleichen System zeigen ¹⁷⁹⁾. Die Deprotonierung mit 11 verläuft jedenfalls quantitativ, wie ein Abfangversuch mit D₂O beweist.

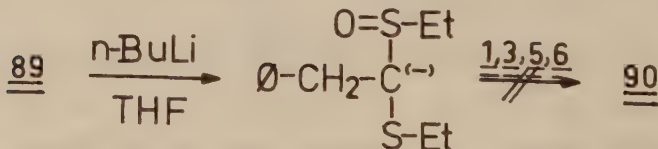


Der Umsatz des deprotonierten Sulfoxids 89 mit Fenchon (6) bei Raumtemperatur liefert lediglich die Edukte zurück. Die tertiären Borane 3 und 5 führen zwar zur Entfärbung des Anions, aber nach dem Aufarbeiten isoliert man nur ein Gemisch von Zersetzungsprodukten aus 89. Das IR-Spektrum zeigt unter anderem den Verlust der Sulfoxid-Funktion (Verschwinden der S=O-Bande bei 1050 cm⁻¹) an. Außerdem wird bei der Hydrolyse keine Wasserstoffentwicklung beobachtet, d. h. es werden keine Borhydride (z. B. 63) gebildet. Wahrscheinlich verläuft die Abbaureaktion über At-Komplexe (zur ausführlichen mechanistischen Diskussion s. unter 6.2.2). Das Sulfoxid 95 reagiert mit BØ₃ (5) in gleicher Weise. Das Tritylsalz 1 schließlich führt zu völliger Zersetzung von 89.

Versuche mit Vorläufern anderer Enolonium-Äquivalente wie 82 oder 83 sind nicht erfolgversprechend, da bekannt ist, daß sogar tertiäre, sterisch anspruchsvolle Borane (z. B. 4) an Anionen vom Typ 97 addieren ⁸⁶⁾. Diese Addukte werden synthetisch in anderer Weise genutzt.

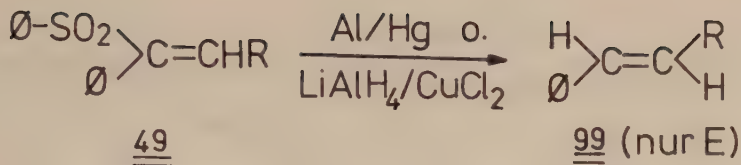


Es bleibt festzustellen, daß eine Hydrideliminierung (Schritt (c), Schema XI) mit den eingesetzten Acceptoren nicht gelingt.

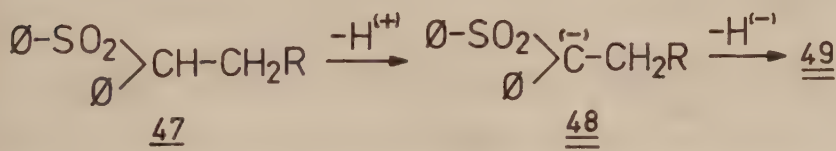


6.2 Synthese α,β -ungesättigter Sulfone via Hydrideliminierung

α,β -ungesättigte Sulfone sind heute am besten durch die Horner-Wittig-Reaktion an α -phosphorylierten Sulfonen im Zwei-Phasen-System zugänglich ^{180,181,182)}. Die Methoden zuvor waren meist unzulänglich ¹⁸³⁾. α,β -ungesättigte Phenylsulfone wie 49 werden z. B. als wertvolle synthetische Vorläufer von Olefinen durch stereospezifische Desulfurierung zu 99 genutzt ¹⁸⁴⁾:



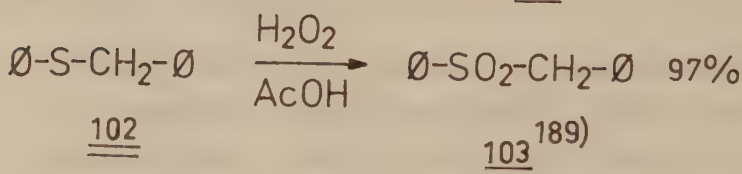
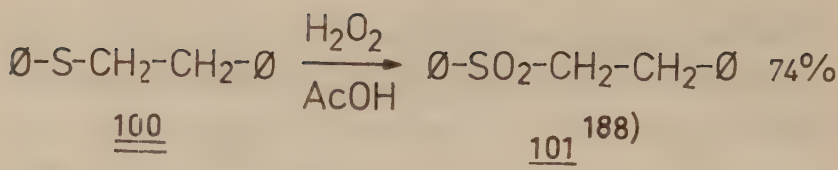
Hydrideliminierungen aus Vorläufern von 49 sind bisher nicht beschrieben. Es wurde das System 47 ausgewählt, an dem die Hydridabstraktion mit tertiären Boranen gelingen könnte, wenn die konkurrierende At-Komplexbildung^{53,54)} durch die sterische Abschirmung der Reaktionspartner nur genügend ungünstig ist.



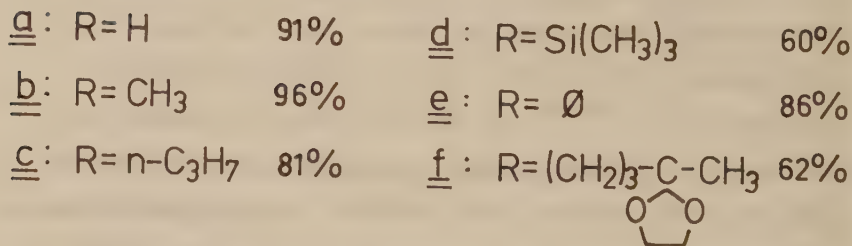
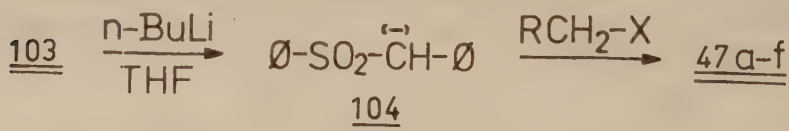
Das Anion 48 ist bis auf die zusätzliche Sulfongruppe mit dem Benzhydrylsystem 10a identisch, aus dem glatte Hydridabspaltung mit den Boranen 3 und 5 beschrieben wurde (s. unter 2.1)^{79,80)}. Es bestand daher die berechtigte Hoffnung, daß ungesättigte Phenylsulfone vom Typ 49 via Hydridtransfer machbar sind. Primäre Anionen α -metallierter Sulfone reagieren erwartungsgemäß unter At-Komplexbildung und werden in dieser Form präparativ genutzt^{86,185)}. Außer den Boranen sollten auch andere Acceptoren zum Einsatz kommen.

6.2.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

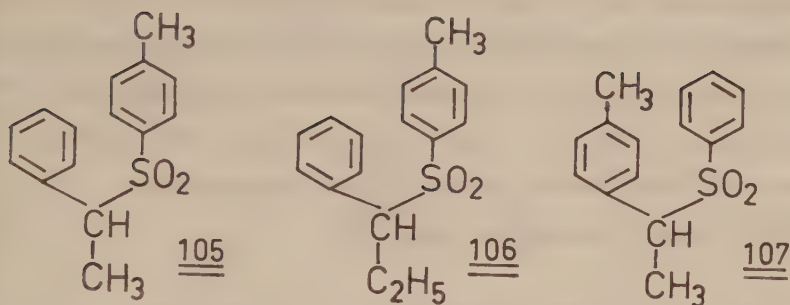
Sulfone werden allgemein durch Oxidation der Sulfide mit Wasserstoffperoxid in Eisessig dargestellt^{186,187)}:



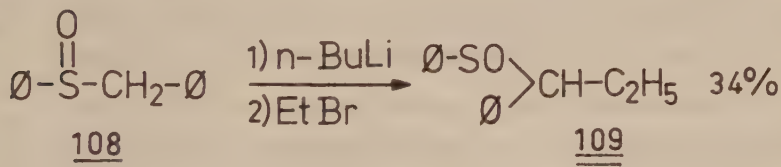
Phenylbenzylsulfon (103) wird mit n-BuLi (11) deprotoniert ^{189,190)} und mit den entsprechenden Halogeniden zu 47 alkyliert:



Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden einige para-methylsubstituierte Phenylsulfone synthetisiert. Der Grundkörper ist jeweils durch Alkylierung der Sulfinatsalze herstellbar ^{187,191,192)}, die Seitenkette (CH₃ und C₂H₅) wird wie bei 47a-b via Deprotonierung-Alkylierung eingeführt (105: 77 %, 106: 73 %, 107: 72 %).



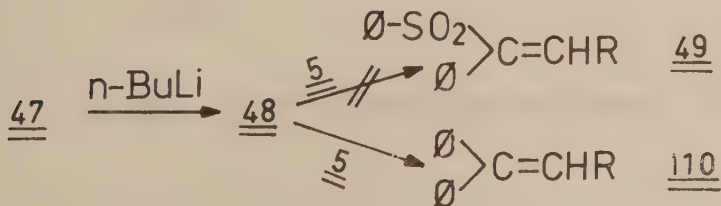
Außerdem wurde das Sulfoxid 109 synthetisiert, um es mit 47b vergleichen zu können.



102 wird mit Natriummetaperjodat in Methanol zum Phenylbenzylsulfoxid (108) oxidiert (71 %) ¹⁷³⁾ und dann analog zu 47b nach 109 umgewandelt (geringe Ausbeute durch konkurrierende Substitution von n-BuLi (11) am Schwefel ¹⁹³⁾).

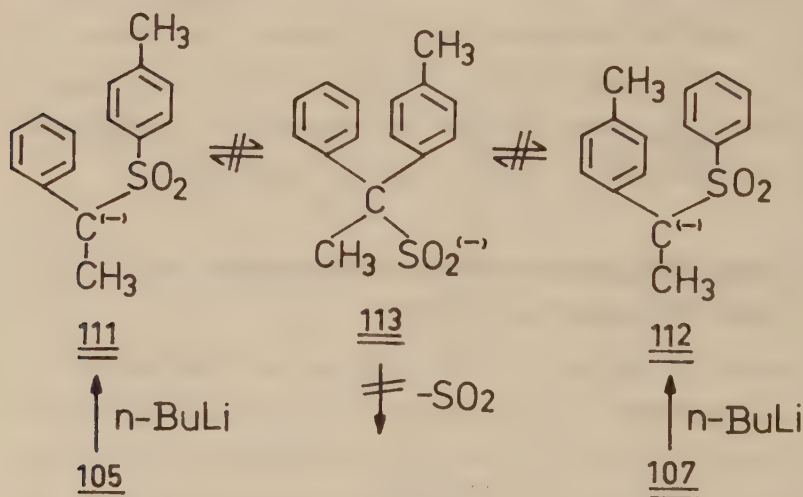
6.2.2 Ergebnisse und Diskussion des Mechanismus der Borat- induzierten Umlagerung

Die Sulfone 47 werden mit n-BuLi (11) anionisiert und mit BØ₃ (5) umgesetzt.



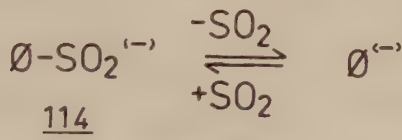
Es zeigte sich, daß keine α, β -ungesättigten Sulfone 49 als Ergebnis der gewünschten Hydrideliminierung entstehen, sondern substituierte 1,1-Diphenylethylene 110, denen die Sulfonfunktion fehlt. Auf Grund des überraschenden Ergebnisses wurde eine mechanistische Studie durchgeführt, um den Reaktionsmechanismus aufzuklären.

Mit Hilfe der Sulfone 105 und 107 konnte eine bisher nicht bekannte, reversible Phenylverschiebung gefolgt von Schwefeldioxid-Abspaltung zum Benzhydrylanion und anschließender Hydridabstraktion gemäß Schema XII ausgeschlossen werden, denn die Hydrolyse der methylmarkierten Anionen 111 bzw. 112 (in Abwesenheit von 5) ergab jeweils nur das eingesetzte Ausgangssulfon ohne Phenylaustausch über 113.

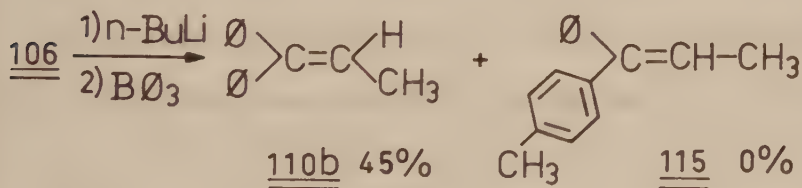


Schema XII: Isomerisierungsversuch der Sulfone 105 und 107.

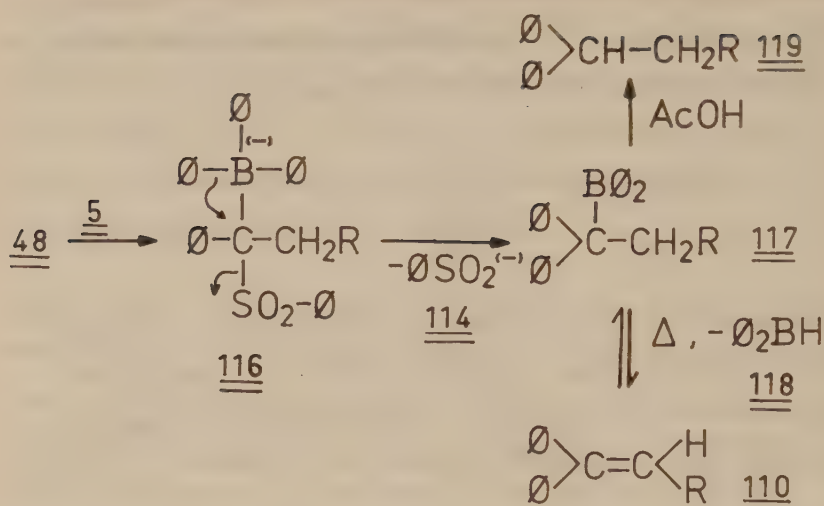
Während eine Schwefeldioxid-Abspaltung (vergleiche 114) durchaus möglich ist ¹⁹⁴⁾, geschieht offensichtlich nicht die Isomerisierung über das Sulfinat 113.



Die Herkunft der zweiten Phenylgruppe in 110 ist vielmehr auf das Triphenylboran (5) zurückzuführen. So ergibt der Umsatz des Sulfons 106 nur 1,1-Diphenylpropen-(1) (110b) und keine Spur 1-Phenyl-1-(p-methylphenyl)-propen-(1) (115).

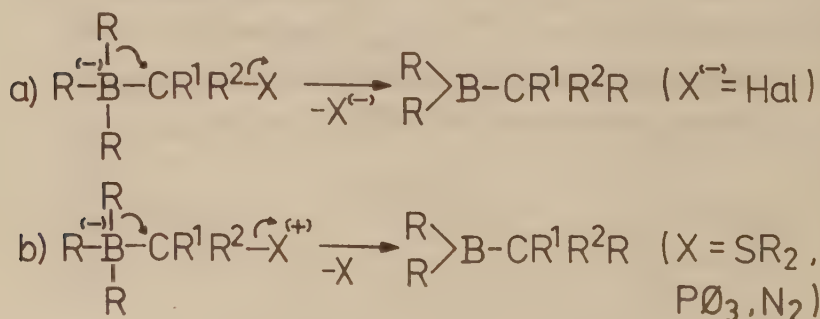


Damit ist klar, daß BØ_3 (5) mit den Anionen 48 zunächst unter At-Komplexbildung ^{53,54)} zu 116 reagiert, die sich dann auf Grund der anionischen Beweglichkeit der Substituenten in tetrakoordinierten Boraten umlagern zu 117.



Schema XIII: Mechanismus der Borat-induzierten Umlagerung.

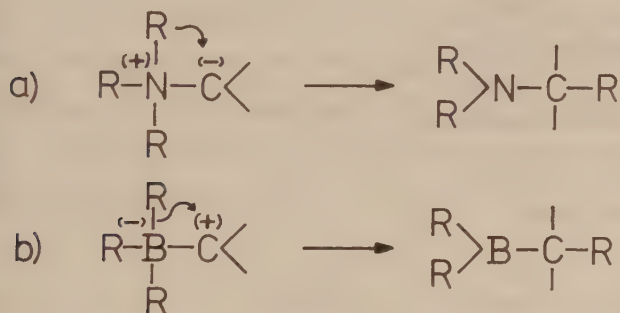
Derartige (1,2)-Verschiebungen sind in der Organoborat-Chemie nicht ungewöhnlich und an einer Reihe von Beispielen bekannt^{195,28)}. Die Gruppe X kann dabei anionisch oder neutral austreten:



Schema XIV: (1,2)-Umlagerungen an Boraten¹⁹⁵⁾

Über Phenylsulfinat (114) als Abgangsgruppe X bei solchen (1,2)-Umlagerungen wurde bisher nicht berichtet^{196,195,28)}.

Köbrich ¹⁹⁷⁾ bezeichnet solche Reaktionen als "inverse Stevensumlagerung" ^{198,199)}, da sie eine umgekehrte Elektronenverschiebung erfahren (Schema XV), und schlägt einen Synchronmechanismus mit gleichzeitiger Eliminierung und Phenylverschiebung vor, d. h. eine Ylid-Zwischenstufe wird nicht durchlaufen ^{200,195)}.



Schema XV: Vergleich zwischen (a) Stevens- und (b) Borat-Umlagerung.

Unter den Reaktionsbedingungen (THF am Rückfluß) tritt schließlich die olefinbildende Borhydrideliminierung (Diphenylboran (118)) ein. Bei der reversiblen Dehydroborierung ²⁸⁾ stellt sich offenbar ein Gleichgewicht zwischen 110 und 117 ein. Die Produktverhältnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Der Einsatz von zwei Mol $\text{B}\emptyset_3$ (5) bringt keine Erhöhung der Olefinausbeute (z. B. bei 47a), d. h. die At-Komplexbildung verläuft wesentlich schneller als die Umlagerung zu 117, da im umgekehrten Falle noch freies 5 durch eliminiertes Phenylsulfinat (114) deaktiviert und dadurch die Ausbeute beim Einsatz von nur einem Mol 5 reduziert wäre. Die Olefinprozentage entsprechen in etwa der Molmenge Wasserstoff, der bei der Hydrolyse entsteht und mit einer Gasbürette be-

bestimmt werden kann.

Sulfone <u>47</u>	Zeit ^{a)} (h)	Olefin ^{b)} <u>110</u> (%)	Alkan ^{b)} <u>119</u> (%)
Phenyl-1-phenylethylsulfon (<u>47a</u>)	1	45	40
Phenyl-1-phenylpropylsulfon (<u>47b</u>)	4	44	40
Phenyl-1-phenylpentylsulfon (<u>47c</u>)	4	40	40
Phenyl-1-Phenyl-2-(trimethyl- silyl)ethylsulfon (<u>47d</u>)	4	48	38
Phenyl-1,2-diphenylethyl- sulfon (<u>47e</u>)	6	--	--
Phenyl-1-phenyl-5-(ethylendi- oxolan)hexylsulfon (<u>47f</u>)	6	--	--

a) 1. n-BuLi (11), 2. B ϕ_3 (5), in THF, 24 h Raumtemperatur, Zeit (h) am Rückfluß.

b) Ausbeuten und Produktverhältnisse ¹H-NMR-spektroskop.

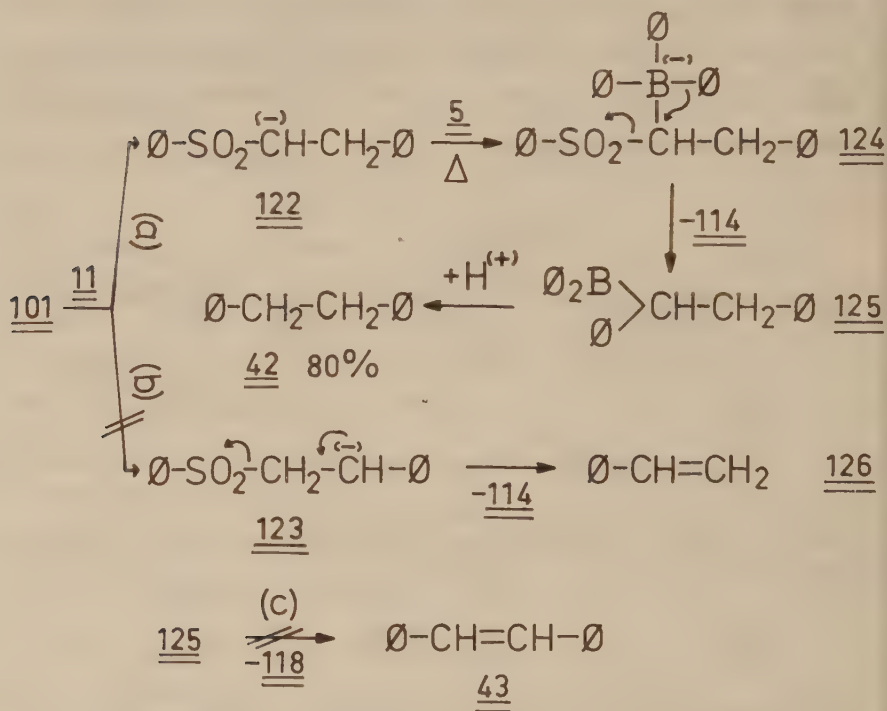
Tabelle II: Umsetzungen und Produktverhältnisse nach Schema XIII.

Die Produkte wurden isoliert oder die abgetrennten Gemische 110/119 an Hand ihrer Literaturdaten identifiziert (110a-c²⁰¹), 110d²⁰²), 119a-c²⁰³).

Die unbekannte Verbindung 1,1-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)-ethan (119d) ließ sich auf unabhängigem Wege synthetisieren und zum Vergleich heranziehen.

bekannten, präparativ genutzten β -Eliminierung von Sulfinaten (s. auch unter 6.1.1) 69,174).

Die Olefinbildung durch Dehydroborierung ist stark substratabhängig. Während die tertiären Anionen 48 mit $B\emptyset_3$ (5) in siedendem THF noch ca. 50 % Olefine ergeben (Tabelle II), erhält man mit dem sekundären Anion 122 des Phenyl-2-phenylethylsulfons (101) nur Dibenzyl (42).



Schema XVII: Reaktionsschema von Phenyl-2-phenylethylsulfon (101)

Dibenzyl (42) wird in Schema XVII über Weg (a) (analog zu Schema XIII) gebildet, Styrol (126) (Weg (b)) und trans-Stilben (43) (Weg (c)) wurden nicht nachgewiesen. Die

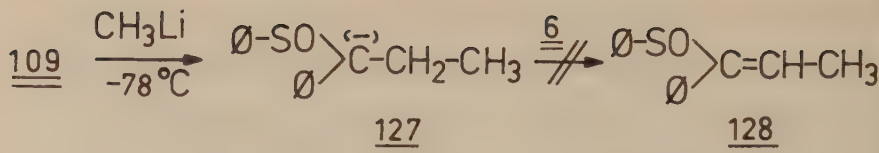
Ergebnisse verdeutlichen, daß höher substituierte Diphenylalkylborane wie 117 bereits in THF am Rückfluß einer Dehydroborierung unterliegen, andererseits aber 125 mit einem Wasserstoffatom am zum Bor α -ständigen C-Atom statt einer Phenylgruppe unter den gleichen Bedingungen lediglich Alkan 42 ergibt. Einfache Alkylborane reagieren bekanntlich erst oberhalb 100°C unter Retroborierung ²⁸⁾.

Schließlich wurde Phenyl-1-phenylpropylsulfon (47b) auch mit den Acceptoren Fenchon (6) (vergleiche auch unter 3.4.1), $\text{NiCl}_2/\text{Ethylen}$ 9 ^{61,204,205} und Tri-sec.-butylboran (3) ^{61,63,87} umgesetzt. In allen drei Fällen wird nach dem Aufarbeiten nur Edukt 47b zurückgewonnen.



Die Gründe dafür dürften zum einen in der übergroßen sterischen Hinderung der Reaktionspartner (sterische Hemmung), zum anderen in der großen Stabilität des Anions 48b liegen, das dadurch einer Hydrideliminierung passiv gegenübersteht (thermodynamische Hemmung). Interessant ist, daß Tri-sec.-butylboran (3) keine analoge Reaktion wie $\text{B}\phi_3$ (5) (Borat-Umlagerung, Schema XIII) eingeht.

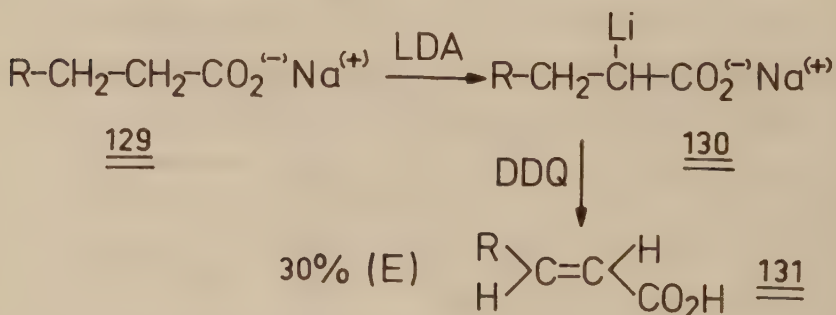
Zuletzt wurde das Sulfoxid 109 ¹⁹³⁾ wegen der bereits geprüften Reaktion ähnlicher Systeme mit Boranen (s. 6.1.2) nur noch mit Fenchon (6) umgesetzt. Es gelingt keine Reaktion.



6.3 Synthese α,β -ungesättigter Carbonsäuren und Ester via Hydrideliminierung

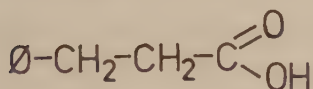
Abschließend wurde versucht α,β -ungesättigte Säuren bzw. Ester durch Hydridabstraktion aus den entsprechenden Enolaten herzustellen. Ungesättigte Carbonester werden in jüngster Zeit besonders schonend über α -Sulfoxid- oder α -Selenoxidester synthetisiert ^{206,207,208}).

Es ist auch eine Möglichkeit beschrieben, α,β -ungesättigte Carbonsäuren via Hydridtransfer mit DDQ ⁴⁶⁾ - allerdings mit schlechter Ausbeute - aus den metallierten Alkalisalzen der Säuren darzustellen ²⁰⁹⁾:

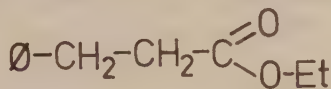


Interessant ist, daß DDQ nicht mit der Säure selbst oder dem Salz 129 reagiert, sondern nur mit dem Dianion 130, während sonst Chinone Dehydrierungen aus Neutralmolekülen zu bewirken vermögen.

Es wurden Dihydrozimtsäure (132) und Dihydrozimtsäureethyl-
ester (133) mit verschiedenen Hydridacceptoren umgesetzt.



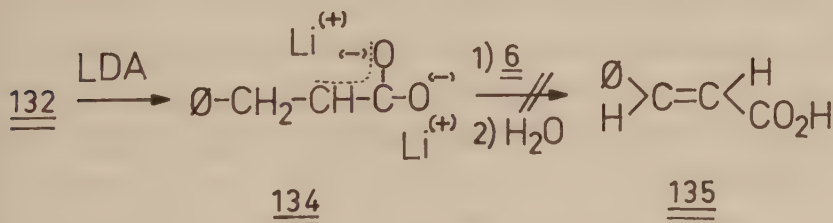
132



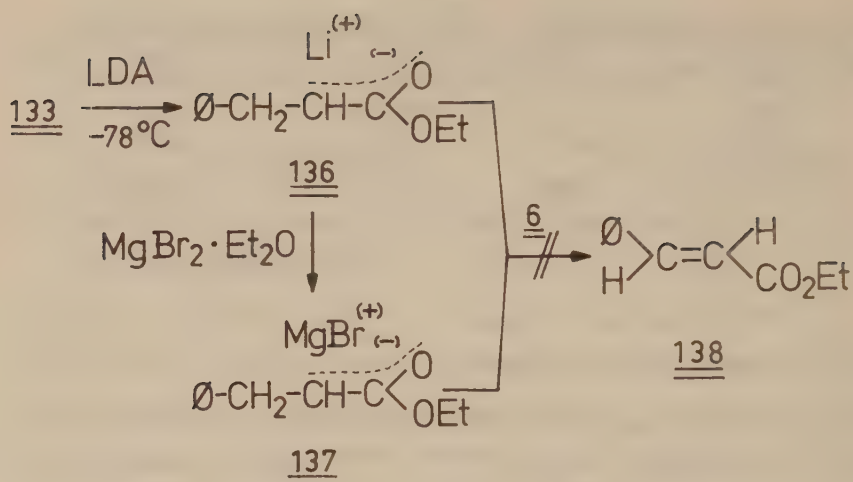
133

6.3.1 Ergebnisse und Diskussion

Die Carbonsäure 132 wurde bei 0°C mit Lithiumdiisopropyl-
amid (LDA 23) deprotoniert ^{210,211,212}) und mit Fenchon (6)
bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Aufarbeiten erhält man
nur 132, 6 und wenig polymeren Rückstand, aber keine Zimt-
säure (135).



Der Ester 133 wurde bei -78°C mit LDA (23) enolisiert ¹⁰⁰)
und entweder direkt oder nach der Ummetallierung mit Mag-
nesiumbromid (MgBr₂, wasserfrei) ²¹³) mit 6 umgesetzt.
Arbeitet man noch bei -78°C mit Methanol auf, resultieren
die Ausgangsverbindungen, bei höheren Temperaturen (beson-
ders > 0°C) treten offenbar Kondensationsprodukte des
Esters 133 auf.



Das Tritylsalz 1 reagiert schon bei -78°C mit 136 unter völliger Zersetzung (Spuren Triphenylmethan (28) wurden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen).

Hydridabstraktion aus solchen reaktiven Anionen (134 und 136) ist mit den Acceptoren 1 und 6 offensichtlich nicht möglich. Der Einsatz anderer Acceptoren scheint wenig aussichtsreich.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß unter den potentiellen Hydridacceptoren 1-9 besonders Fenchon (6) und Triphenylboran (5) präparativ nützliche Hydrideliminierungen ermöglichen. Die Hydridtransferpotenz der Tritylsalze 1 und 2 ist schon länger bekannt ¹⁶⁾ und war nur am Rande Stoff dieser Arbeit.

Sowohl die positiven als auch die negativen Ergebnisse mit den Boranen 3 und 5 bestätigen die Erfahrung früherer Arbeiten ⁵²⁾. Die Anwendung der Borane, insbesondere 5, ist erwartungsgemäß sehr begrenzt durch die Vorliebe zur At-Komplexbildung ^{53,54,86)}, wie die Ergebnisse mit Sulfonen zeigen.

Die Anwendung von Fenchon (6) als Hydridacceptor ^{52,65)} konnte wesentlich erweitert werden durch eine neue dehydrierende Aromatisierung, die über katalytisch oder quantitativ anionisierte Dihydroaromaten verläuft ¹⁰⁵⁾. An anderen Systemen erweist sich 6 entweder als zu wenig reaktiv oder es reagiert unter Addition (z. B. mit den Alkyllithiumverbindungen in Kontrast zu Grignardagenzien). Bei den Radikalanionen dominieren die Elektronentransfereigenschaften. Sie übertragen ihre Radikaleigenschaft auf den Acceptor, was zu unbrauchbaren Nebenreaktionen führt (Polymerisation).

Es wurde gezeigt, daß als Metall-Gegenionen der Substratanionen Lithium, Natrium und Kalium fungieren können.

Allgemein wurde deutlich, daß zu den sterischen Faktoren, die in erster Linie den Erfolg einer Hydridtransferreaktion

bestimmen, elektronische Faktoren gleichwertig hinzukommen. Während reaktive Anionen leichter Hydrid eliminieren, um sich dadurch zu stabilisieren, aber auch viele unerwünschte Nebenreaktionen eingehen können, sind stabilisierte Anionen leicht zugänglich, aber oft zu unreaktiv und bleiben unverändert, es sei denn der Energiegewinn bei der Hydrideliminierung ist beträchtlich wie bei der Aromatisierung.

Heteroatome und funktionelle Gruppen erweisen sich zur Zeit noch als weitgehend hinderlich für eine erfolgreiche Reaktion.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß jeder der hier eingesetzten Acceptoren für sich nur auf einem speziellen Gebiet Hydridtransferreaktionen zu induzieren vermag, so daß die Auswahl des Hydridacceptors entscheidend ist.

Für die Zukunft bleiben noch mechanistische Fragen offen, ob und in welchen Fällen der Wasserstofftransfer tatsächlich hydridisch oder auch radikalisch verläuft. Weitere ergänzende Untersuchungen sollen sich mit der Stereochemie (Regioselektivität, Stereospezifität) beschäftigen. In präparativer Hinsicht wird der Schwerpunkt künftig in erster Linie darauf liegen, geeignete Hydridacceptoren und Reaktionsbedingungen für funktionalisierte Substrate, die im Rahmen eines Syntheseganges weiter umgesetzt werden sollen, zu finden.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Vorbemerkungen

1.1 Apparate- und Meßtechnik

Alle Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen wurden unter trockenem und hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt.

Die Alkalimetallhydride (NaH: 80 %ig in Paraffinöl der Fa. Merck, Darmstadt; KH: 50 %ig in Paraffinöl der Firma Fluka AG, Buchs/Schweiz) wurden unmittelbar vor der Verwendung durch dreimaliges Waschen mit der zehnfachen Menge n-Hexan vom Paraffinöl befreit und im Vakuum getrocknet oder sie wurden direkt eingesetzt.

Schmelzpunkte (Schmp.): auf Kofler Mikroheiztisch der Fa. Reichert, Austria. Die Schmp. blieben unkorrigiert.

IR-Spektren (IR): Feststoffe als KBr-Preßling am Perkin-Elmer 457 oder 577 (Grating infrared spectrophotometer). Flüssigkeiten als Film am Perkin-Elmer 157 (Sodium chloride spectrophotometer). Bandenintensität: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel) und w (schwach).

^1H -NMR-Spektren (^1H -NMR): Am Varian T-60 der Fa. Varian Associates, Palo Alto, California (TMS intern, δ in ppm, in CCl_4 oder CDCl_3).

^{13}C -NMR-Spektren (^{13}C -NMR): am Varian CFT-20 NMR-Spektrophotometer (TMS intern, δ in ppm, in CDCl_3)^{a)}

Massenspektren (MS): wurden mit dem Varian MAT-Gerät CH 7 aufgenommen (Zentrale MS-Abteilung des FB-Chemie, Universität Marburg).

Elementaranalysen (A): wurden in der zentralen Routineanalytik des FB-Chemie, Univ. Marburg, mit einem Heraeus Mikro-CHN-Verbrennungsautomaten durchgeführt.

Gaschromatogramme (GC): analytisch am Perkin-Elmer 900 Gaschromatograph auf Kapillarsäure.

1.2 Trocknen von Lösungsmitteln

Die etherischen Lösungsmittel (Et_2O , THF, Dioxan u. a. wie n-Hexan) wurden meist mit KOH vorgetrocknet, über LiAlH_4 oder NaH unter Stickstoff destilliert und über eine kurze Säule (Aluminiumoxid W 200 bas., Akt. Super I) direkt ins ausgeheizte Reaktionsgefäß eingebracht.

Dimethylsulfoxid (DMSO) ^{116,120)} wurde über CaH_2 erhitzt, unter Stickstoff destilliert und über Molekularsieb ($3-5 \text{ \AA}$) aufbewahrt.

Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) ^{134,214)} wurde über CaH_2 vordestilliert, dann über metallischem Natrium destilliert und im Dunklen über Molekularsieb aufbewahrt.

a) Ich danke Herrn Dipl. Chem. G. Neumeier für die Aufnahme der ¹³C-Spektren.

2. Umsetzungen mit Diphenylmethan (16a)

2.1 Darstellung von 1,1-Diphenylethan (18a)

0.84 g (5 mmol) 16a werden in 20 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 3.5 ml (5.25 mmol) einer 1.5 molaren n-BuLi-Lösung in n-Hexan zum dunkelroten Anion 17a metalliert. Man rührt noch eine Stunde und versetzt die Lösung mit 0.78 g (5.5 mmol) Methyljodid (spontane Entfärbung). Nach ca. 15 Minuten wird aufgearbeitet durch Zugabe von Wasser, zweimaligem Extrahieren mit Et₂O, Waschen mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung, nochmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Magnesiumsulfat. Nach dem Einengen wird als Rohprodukt ein farbloses, klares Öl isoliert (0.9 g), das 18a und 16a im Verhältnis 9:1 enthält (¹H-NMR), was einer Ausbeute an 18a von 90 % entspricht.

¹H-NMR 18a (CDCl₃): δ = 1.60 (d, J = 7 Hz; 3H, CH₃), 4.10 g (q, J = 7 Hz; 1H, CH), 7.15 (s; 10H, Aromaten-H).

2.2 Versuche zur Synthese von 1,1-Diphenylethylen (13a)

2.2.1 13a durch Eintopfreaktion aus 18a

16a wird wie unter 2.1 zu 18a umgesetzt; es wird nicht aufgearbeitet, sondern zum zweiten Mal mit 3.5 ml (5.25 mmol) n-BuLi (11) behandelt, eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und schließlich mit 1.45 g (6 mmol) B ϕ ₃ (5) umgesetzt. Die Lösung entfärbt sich spontan. Man rührt eine Stunde bei Raumtemperatur, erhitzt noch eine Stunde zum Rückfluß und arbeitet auf. Es wird zweimal mit Pentan extra-

hiert, die Pentanphasen dreimal mit 2 n Natronlauge behandelt, mit Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein farbloses Öl, das die gleiche Zusammensetzung wie unter 2.1 zeigt und zusätzlich max. 3 % 1,1-Diphenylethylen (13a) enthält ($^1\text{H-NMR}$).

$^1\text{H-NMR}$ 13a (CDCl_3): δ = 5.34 (s; 2H, CH_2), 7.30 (s; 10H, Aromaten-H); Lit. ²⁰¹).

2.2.2 Metallierung von 18a zum Anion 10a

2.2.2.1 mit NaH (21) oder KH (22)

0.91 g (5 mmol) 1,1-Diphenylethan (18a) werden in 20 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 5 mmol Hydrid 21 ⁹⁰) oder 22 ^{91,92}) (21: 120 mg, 22: 200 mg) behandelt. Trotz einstündigen Rührens bei Raumtemperatur und einer weiteren Stunde am Rückfluß wird keine Anionbildung bzw. Wasserstoffentwicklung beobachtet. Nach einem Abfangversuch mit D_2O wird nur Edukt 18a zurückgewonnen.

2.2.2.2 mit n-BuLi (11) in Verbindung mit TMEDA

0.64 g (5.5 mmol) TMEDA werden in 20 ml n-Hexan vorgelegt und mit 3.7 ml (5.5 mmol) einer 1.5 molaren n-BuLi-Lösung versetzt ^{95,96}). Nach 10 Minuten Rühren werden 0.91 g (5 mmol) 18a zugesetzt und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt (dunkelrote Farbe). Das Anion 10a wird mit D_2O abgefangen. Nach hydrolytischem Aufarbeiten resultieren Edukt 18a zu deuteriertem Produkt 20a wie 9:1 ($^1\text{H-NMR}$).

2.2.2.3 mit n-BuLi (11) in Verbindung mit KtBuO (19)

0.91 g (5 mmol) 18a werden in 20 ml n-Hexan gelöst und mit 0.62 g (5.5 mmol) KtBuO (19)^{87,88,89} (sublimiert)²¹⁵ versetzt. Dazu werden bei 0°C 3.7 ml (5.5 mmol) 1.5 molares n-BuLi zugetropft (rotbraune Farbe) und ein bis zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Abfangversuch mit D₂O liefert Edukt 18a: Produkt 20a = 1:1 (50 % 20a, ¹H-NMR).

¹H-NMR 20a (CDCl₃): δ = 1.60 (t, unscharf; 3H, CH₃), 7.15 (s; 10H, Aromaten-H).

2.2.3 13a aus 18a durch Metallierung mit n-BuLi/KtBuO (11/19)

0.91 g (5 mmol) 18a werden wie unter 2.2.2.3 metalliert und dann mit der dreifachen Menge d. h. 3.6 g (15 mmol) B ϕ ₃ (5) umgesetzt. Man rührt über Nacht und erhitzt noch fünf Stunden zum Rückfluß. Es wird mit 2 n Essigsäure hydrolysiert und dann weiter nach 2.2.1 aufgearbeitet. Man erhält ca. 0.9 g farblores Öl, das laut ¹H-NMR-Spektrum Edukt 18a und 1,1-Diphenylethylen (13a) im Verhältnis 9:1 enthält (10 % 13a).

3. Aromatisierung von Dihydroverbindungen

3.1 Aromatisierung der Dihydroaromaten 31a-i und 32a-b

mit Fenchon (6) und mit katalyt. Mengen KH (22) in DMSO (37)

0.91 g (6 mmol) Fenchon (6) werden in 30 ml wasserfreiem DMSO gelöst, bei Raumtemperatur mit ca. 0.04 g (1 mmol) KH (22) versetzt und 30 Minuten heftig gerührt. Nach Zugabe von jeweils 5 mmol Dihydroaromat (31a-i bzw. 32a-b) erhält man eine mehr oder weniger stark gefärbte, klare Lösung, deren

Farbe vom jeweiligen, partiell gebildeten Anion herrührt. Die Lösung wird bis zur quantitativen Umsetzung (meist 20-40 h) auf 90-100°C erhitzt (s. Tabelle I).

Es wird mit Wasser hydrolysiert und zweimal mit Ether (bei in Ether unlöslichen Arenen mit Benzol) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird anschließend zur Entfernung von Rest-DMSO mehrfach mit Wasser geschüttelt. Nach der Trocknung mit MgSO_4 wird der Ether abgezogen und das Rohprodukt ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert durch Vergleich mit authentischem Material bzw. ^1H -NMR-Literaturspektren ²¹⁶). Die Aromaten 35 bzw. 36 lassen sich entweder direkt aus EtOH oder nach dem Abtrennen des Fenchon/Fenchol-Gemisches (6/34) durch Filtration über bas. Al_2O_3 mit Tetrachlorkohlenstoff und anschließendem Umkristallisieren aus EtOH gewinnen. Zur Identifizierung wurden weiterhin ^1H -NMR-Daten, Schmp. oder Elementaranalysen herangezogen.

3.1.1 Cyclohexadien (31a-b) zu Benzol (35a)

0.40 g (5 mmol) 31a-b, 120 h bei 70°C, 68 % GC-Ausbeute (0.27 g 35a).

3.1.2 Dihydronaphthalin (31c-d) zu Naphthalin (35c)

0.65 g (5 mmol) 31c-d, 22 h bei 90-100°C, 95 % ^1H -NMR-Ausbeute 35c aus 31c (0.50 g aus EtOH, 77 %), 90 % ^1H -NMR-Ausbeute 35c aus 31d (0.45 g aus EtOH, 70 %).

3.1.3 9,10-Dihydroanthracen (31e) zu Anthracen (35e)

0.90 g (5 mmol) 31e, 25 h bei 90°C, 98 % ^1H -NMR-Ausbeute 35e (0.72 g aus EtOH, 80 %).

3.1.4 5,12-Dihydrotetracen (31f) zu Tetracen (35f)

1.15 g (5 mmol) 31f, 40 h bei 95°C, 0.98 g (85 %) 35f
durch Sublimation, orangefelbe Kristalle vom Schmp. > 330°C
(Lit. 217) 337°C).

3.1.5 2,3-Diphenyl-5,6-dihdropyrazin (31g) zu 2,3-Di-
phenylpyrazin (35g)

1.17 g (5 mmol) 31g, 40 h bei 90°C, 75 % ¹H-NMR-Ausbeute
35g (0.61 g aus EtOH, 52 %), Schmp. 115°C (Lit. 218) 118°C).

C₁₆H₁₂N₂ (232.29) Ber. C 82.73 H 5.21 N 12.06
Gef. C 82.49 H 5.27 N 11.80

3.1.6 9,10-Dihydrophenanthren (31h)

0.90 g (5 mmol) 31h, 38 h bei 90°C, kein Phenanthren (35h),
nur 31h (¹H-NMR).

3.1.7 Acenaphthen (31i)

0.77 g (5 mmol) 31i, 33 h bei 90°C, kein Acenaphthylen (35i),
nur 31i (¹H-NMR).

3.1.8 9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen (32a) zu
9,10-Dimethylantracen (36a)

1.04 g (5 mmol) 32a, 30 h bei 90°C, 96 % ¹H-NMR-Ausbeute
36a (0.81 g aus EtOH, 78 %).

3.1.9 9-Methyl-10-ethyl-9,10-dihydroanthracen (32b) zu
9-Methyl-10-ethylanthracen (36b)

1.11 g (5 mmol) 32b, 30 h bei 90°C, 92 % ¹H-NMR-Ausbeute
36b (0.83 g aus EtOH, 75 %).

$C_{17}H_{16}$ (220.32) Ber. C 92.68 H 7.32
Gef. C 92.70 H 7.32

3.1.10 Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (39)

0.67 g (5 mmol) 39, Umsetzung analog zu 3.1., 50 h bei 90°C, kein Isochinolin (40), nur Edukt 39 und Zersetzung (1H -NMR).

3.2 Desilylierung silylierter Dihydroanthracene 32c-d
im System Fenchon/KH/DMSO

3.2.1 Darstellung von 9-Trimethylsilyl-9,10-dihydroanthracen (32c)

3.6 g (20 mmol) Dihydroanthracen 31e werden in 60 ml THF gelöst und bei 0°C mit 14 ml (21 mmol) einer 1.5 molaren Lösung von n-BuLi in n-Hexan versetzt. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 0°C gerührt und mit 2.4 g (22 mmol) Trimethylsilylchlorid umgesetzt. Nach 2 h bei Raumtemperatur und 20 h Rückfluß wird hydrolytisch aufgearbeitet (s. unter 2.1). Man erhält eine leicht gelb gefärbte Kristallmasse als Rohprodukt (4.6 g, 91 %).

3.7 g (74 %) 32c aus Petrolether (40/60) vom Schmp. 109°C (Lit. 129) 110°C).

3.2.2 Darstellung von 9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroanthracen (32d)

Abweichend von der Vorschrift von Roberts ¹²⁹⁾ wurde nach der Zugabe von Trimethylsilylchlorid 24 h bei Raumtemperatur gerührt und zusätzlich 4 h am Rückfluß erhitzt (10 mmol Ansatz): 2.8 g (84 %) wachsartiges Rohprodukt. Durch frak-

tionierte Kristallisation aus Methanol erhält man nacheinander 37 % cis- und 14 % trans-Produkt 32d (Roberts findet nur 28 % cis-Isomeres 32d; Lit. ¹²⁹⁾ ¹H-NMR).

3.2.3 Desilylierung von 32c zu Anthracen (35e)

1.26 g (5 mmol) 32c liefern (Vorschrift unter 3.1) nach 5 h bei 90°C unter nahezu quantitativer Desilylierung 32c : 35e : 31e wie 1:3:9 (¹H-NMR).

Nach 24 h bei 90°C hat sich Anthracen (35e) > 80 % gebildet.

3.2.4 Desilylierung von 32d zu Anthracen (35e)

1.62 g (5 mmol) 32d ergeben (Vorschrift unter 3.1) nach 24 h bei 90°C unter Desilylierung 35e : 31e wie 1:1 (¹H-NMR).

3.3 Umsetzungen an den Dihydroolefinen 42, 44 und 47b im System Fenchon/KH/DMSO

Vorschrift unter 3.1.

3.3.1 Dibenzyl (42)

0.91 g (5 mmol) 42, 60 h bei 90°C, kein Stilben (43), nur 42 (¹H-NMR).

3.3.2 10,11-Dihydro-5H-dibenzo[a,d]-cyclohepten-5-on (44) zu 5H-Dibenzo[a,d]-cyclohepten-5-on (45)

1.04 g (5 mmol) 44, 30 h bei 100°C, 90 % ¹H-NMR-Ausbeute 45 (0.70 g aus EtOH, 67 %), Schmp. 82°C (Lit. ²¹⁶⁾ 88-89°C).

C ₁₅ H ₁₀ O (206.25)	Ber. C	87.36	H	4.89
	Gef. C	87.20	H	4.94

3.3.3 Phenyl-1-phenylpropylsulfon (47b)

1.30 g (5 mmol) 47b, 42 h bei 100°C, kein 1-Phenyl-1-phenyl-sulfonylpropen-(1) (49b), nur Edukt 47b ($^1\text{H-NMR}$).

3.4 Umsetzungen mit 9,10-Dihydroanthracen (31e) ohne Hydridacceptor

3.4.1 mit 20 Mol % KH (22) und 18-Crown-6 (50) in THF oder Toluol

0.04 g (1 mmol) KH (22) werden in 30 ml THF oder Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur mit 0.264 g (1 mmol) 18-Crown-6 (50) fünf Minuten gerührt. Dazu gibt man 0.90 g (5 mmol) 31e. Die Lösung färbt sich rotbraun und wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine hydrolysierte Probe enthält nach dem Aufarbeiten nur Edukt 31e. Erhitzt man noch 24 h am Rückfluß, so isoliert man nach der Aufarbeitung (s. unter 3.1) 31e : 35e wie 6:1 (15 % Anthracen (35e), $^1\text{H-NMR}$).

3.4.2 mit 20 Mol % KtBuO (19) in DMSO (37) bei 90°C

0.112 g (1 mmol) KtBuO (19) (sublimiert) ²¹⁵⁾ werden in 30 ml DMSO vorgelegt und mit 0.90 g (5 mmol) 31e versetzt. Die dunkelrote Lösung wird 20 h auf 90°C erhitzt. Nach hydrolytischem Aufarbeiten erhält man 31e : 35e wie 3:2 (40 % Anthracen (35e), $^1\text{H-NMR}$).

3.4.3 mit 20 Mol % KtBuO (19) in DMSO am Rückfluß

0.112 g (1 mmol) KtBuO (19) (sublimiert) ²¹⁵⁾ werden in 30 ml DMSO vorgelegt und mit 0.90 g (5 mmol) 31e 10 h am

Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich bald schwarz und riecht bei der Aufarbeitung äußerst unangenehm. Neben wenig nicht identifiziertem Zersetzungsprodukt sind im $^1\text{H-NMR}$ nur die Signale von Anthracen (35e) zu sehen.

3.4.4 mit 20 Mol % KH (22) in HMPA (51) bei 90°C

0.04 g (1 mmol) KH (22) werden in 20 ml trockenes HMPA (51) gegeben und mit 0.90 g (5 mmol) 31e versetzt. Die Lösung wird 24 h auf 90°C erhitzt und färbt sich über dunkelrot nach braun. Nach der Aufarbeitung (wie mit DMSO) erhält man 31e : 35e wie 6:1 (15 % Anthracen (35e), $^1\text{H-NMR}$).

3.5 Umsetzungen mit äquimolaren Mengen n-BuLi (11) und Fenchon (6) in THF

3.5.1 9,10-Dihydroanthracen (31e) zu Anthracen (35e)

0.90 g (5 mmol) 31e werden in 30 ml THF gelöst und bei 0°C mit 3.5 ml (5.25 mmol) n-BuLi (11) (1.5 molar in n-Hexan) umgesetzt zum Anion 33. Es wird 1 h bei 0°C gerührt. Nach der Zugabe von 0.91g (6 mmol) Fenchon (6) rührt man 1 h bei Raumtemperatur und erhitzt 24 h zum Rückfluß. Nach der Hydrolyse mit Wasser, zweimaligem Ausschütteln mit Et_2O , Waschen der vereinigten Etherphasen mit wäßriger NH_4Cl -Lösung und mit Wasser, Trocknen mit MgSO_4 und Einengen erhält man quantitativ Anthracen (35e) ohne Nebenprodukte ($^1\text{H-NMR}$). 0.76 g (85 %) aus EtOH.

3.5.2 9-Trimethylsilyl-9,10-dihydroanthracen (32c) zu 9-Trimethylsilylanthracen (36c)

0.50 g (2 mmol) 32c werden analog zu 3.5.1 umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten erhält man 0.44 g (88 %) 36c neben wenig

Edukt 32c und frei von Desilylierungsprodukten ($^1\text{H-NMR}$). Die gelbliche Kristallmasse wird, um das Fenchon/Fenchol-Gemisch (6/34) abzutrennen, mit CCl_4 aufgenommen und über eine kurze Al_2O_3 (bas.)-Säule filtriert und 36c mit CCl_4 eluiert. Das Eluat wird eingengt (0.40 g, 80 %) und aus EtOH umkristallisiert.

0.34 g (68 %) farblose Nadeln vom Schmp. 49°C (Lit. ¹²⁹) 50°C).

$^1\text{H-NMR}$ 36c (CCl_4): δ = 0.63 (s; 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.2 (mc; 4 Aromaten-H), 7.75 (mc; 2 Aromaten-H), 8.25 (mc; 3 Aromaten-H); (Lit. ¹²⁹) $^1\text{H-NMR}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Si}$ (250.42)	Ber. C	81.54	H	7.25
	Gef. C	81.56	H	7.27

3.5.3 cis-9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroanthracen (32d)

3.5.3.1 in THF oder Dioxan

0.65 g (2 mmol) 32d werden wie unter 3.5.1 sowohl in Dioxan als auch THF umgesetzt. Nach der Hydrolyse isoliert man nur Edukt 32d, keine Spur Produkt 36d, keine Desilylierung zu Anthracen (35e) ($^1\text{H-NMR}$).

3.5.3.2 in THF/HMPA (2:1) ¹³⁵

0.65 g (2 mmol) 32d werden analog zu 3.5.1 umgesetzt und 22 h auf 80°C erhitzt. Nach der Hydrolyse erhält man wenig Edukt (ca. 10 %), Spuren 9,10-Bis(trimethylsilyl)anthracen (36d) (< 5 %) und desilyliertes Anthracen (35e) (ca. 80 %), abgeschätzt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Lit. ¹²⁹) $^1\text{H-NMR}$).

3.6 Borane als Hydridacceptoren

3.6.1 im katalytischen System KtBuO/Tri-sec.-butylboran (19/3) in DMSO (37)

0.112 g (1 mmol) KtBuO (19) (sublimiert) werden in 30 ml DMSO vorgelegt und mit 1 ml (1 mmol) einer 1.0 molaren Lösung von 3 in THF umgesetzt. Man rührt 10 Minuten bei Raumtemperatur und gibt dann 0.90 g (5 mmol) 31e zu. Die rotgefärbte Reaktionsmischung wird 10 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Aufarbeiten (s. unter 3.1) ergibt sich 31e : 35e wie 1:2 (66 % Anthracen (35e), $^1\text{H-NMR}$).

3.6.2 mit äquimolaren Mengen n-BuLi (11) und B $\emptyset_3$ (5) in THF

3.6.2.1 9-Trimethylsilyl-9,10-dihydroanthracen (32c) zu 9-Trimethylsilylanthracen (36c)

0.50 g (2 mmol) 32c werden in 30 ml THF gelöst, bei 0°C mit 1.4 ml (2.1 mmol) einer 1.5 molaren n-BuLi-Lösung in n-Hexan anionisiert und dann mit 0.53 g (2.2 mmol) B $\emptyset_3$ (5) umgesetzt. Die Reaktionslösung entfärbt sich rasch und man erhält bereits nach 5 h bei Raumtemperatur und nach der Hydrolyse (Aufarbeitung s. unter 6.2.2.1) 36c : 32c wie 1:1 (50 % Produkt 36c, $^1\text{H-NMR}$).

3.6.2.2 cis-9,10-Bis(trimethylsilyl)-9,10-dihydroanthra- cen (32d)

0.65 g (2 mmol) 32d werden wie unter 3.6.2.1 umgesetzt und 24 h am Rückfluß gekocht. Nach der Aufarbeitung (s. unter 6.2.2.1) bekommt man Edukt 32d quantitativ zurück (keine Desilylierung, $^1\text{H-NMR}$).

4. Umsetzungen an Radikalanionen von

4.1 4-Nitrotoluol (52e) und 2,4-Dinitrotoluol (59) mit Fenchon (6)

0.69 g (5 mmol) 52e bzw. 0.91 g (5 mmol) 59 werden in 20 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst und bei 0°C mit 0.95 g (10 mmol) des Lithiumsalzes von 2-Nitropropan (53)¹³⁷⁾ versetzt. Während bei 59 spontane Einfärbung nach tiefviolett auftritt (Radikalanionbildung zu 60), muß 52e erst 1 h auf 90°C erhitzt werden, bis das dunkelrote Anion 54e gebildet wird. Nach Zugabe von 1.52 g (10 mmol) Fenchon (6) tritt keine Farbveränderung ein. Bei 52e wird 48 h auf 90°C erhitzt und bei 59 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Aufarbeiten¹³⁷⁾ erhält man nur die Ausgangsverbindungen Fenchon (6), 2-Nitropropan und 52e bzw. 59 zurück (destillative Trennung, ¹H-NMR).

4.2 2,4-Dinitrotoluol (59) mit BØ₃ (5)

0.36 g (2 mmol) 59 werden bei 0°C in 20 ml DMF gelöst, mit 0.38 g (4 mmol) 53¹³⁷⁾ versetzt (tiefviolette Farbe) und nach 10 Minuten mit 0.97 g (4 mmol) BØ₃ (5) umgesetzt. Die Farbe wechselt schnell nach dunkelgrün und es wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Essigsäure wird keine Wasserstoffentwicklung beobachtet. Man erhält lediglich Edukt 59, 2-Nitropropan und zersetztes BØ₃ (5) (¹H-NMR).

4.3 Naphthalin (35c) mit Fenchon (6)

0.23 g (10 mmol) Natrium (geschnitzelt) werden in 30 ml THF vorgelegt und mit 1.28 g (10 mmol) Naphthalin (35c)

versetzt. Es bildet sich das dunkelgrüne Radikalanion 62a^{138;139}) und es wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 1.52 g (10 mmol) Fenchon (6) schlägt die Farbe nach rotbraun um und man arbeitet nach zwei Tagen bei Raumtemperatur (braune Farbe) hydrolytisch auf. Vom Rohprodukt läßt sich Naphthalin (35c) quantitativ zurückgewinnen (aus EtOH) und es bleibt ein zäher Rückstand, von dem sich destillativ Spuren Fenchol (34) abtrennen lassen. Der polymere Rückstand zeigt nur Fenchylsignale im ¹H-NMR.

4.3.1 Ketylradikale des Fenchons (6) mit Natrium

0.23 g (10 mmol) Natrium werden bei Raumtemperatur zu 1.52 g (10 mmol) Fenchon (6) gegeben. Es bilden sich rotbraune Schlieren (Ketylradikal 68)¹⁴⁵) und das Gemisch erstarrt nach einigen Stunden zu einem glasartigen, dunkelroten Polymerprodukt, dessen ¹H-NMR-Spektrum dem des Rückstandes unter 4.3 gleicht.

4.4 1-Methylnaphthalin (61) mit Fenchon (6)

0.23 g (10 mmol) Natrium (geschnitzelt) werden in 30 ml THF vorgelegt und mit 1.42 g (10 mmol) 61 bei Raumtemperatur umgesetzt. Es bildet sich das tiefgrüne Radikalanion 62b¹⁴⁰) und es wird 3 h gerührt. Nach der Zugabe von 1.52 g (10 mmol) Fenchon (6) erwärmt sich die Lösung, die Farbe wechselt nach braunoliv und es tritt eine Aufhellung ein. Nach 20 h bei Raumtemperatur arbeitet man hydrolytisch auf. Durch Kugelrohrdestillation (Ölpumpe ca. 0.1 Torr) werden bei 50°C (1. Fraktion) 0.46 g (30 %) Fenchol (34) (mit Spuren

Fenchon (6) und 61 verunreinigt) und bei 90°C (2. Fraktion) 0.75 g (ca. 50 %) 1-Methylnaphthalin (61) (mit Fenchol (34) verunreinigt) abgetrennt. Es bleibt ein polymerer Rückstand, der selbst bei >150°C nicht übergeht und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die 1-Methylnaphthyl- und Fenchyl-Gruppierung zeigt.

$^1\text{H-NMR}$ 34 (CCl_4): δ = 0.64 (s; 3H, CH_3), 0.80 (s; 3H, CH_3) 0.91 (s; 3H, CH_3), 1.0-2.0 (mc bei 1.2; 8H), 3.0 (s; 1H, OH).

5. Umsetzungen von Fenchon (6) mit Alkylolithiumverbindungen und zwar mit

5.1 n-Decyllithium (77)

Zu 1.52 g (10 mmol)(+)-Fenchon in 20 ml Et_2O werden 17.5 ml (10.5 mmol) einer frisch hergestellten 0.6 molaren n-Decyllithium-Lösung (77) in Et_2O ⁸⁴⁾ bei 0°C zugetropft. Die sich erwärmende Lösung wird nach 4 h bei Raumtemperatur hydrolytisch aufgearbeitet. Man hydrolysiert mit Wasser, schüttelt zweimal mit Et_2O , trennt ab, schüttelt die vereinigten Etherphasen mit wäßriger NH_4Cl -Lösung, wäscht mit Wasser und trocknet mit MgSO_4 . Nach dem Einengen erhält man 2.8 g (96 %) farbloses Öl, das bei Ölpumpenvakuum (0.1 Torr) im Kugelrohr destilliert wird (Sdp. $\approx$ 140°C). 2.65 (90 %) 1,3,3-Trimethyl-2-(n-decyl)bicyclo-(2,2,1)-heptan-2-ol (endo Alkohol 80a).

IR 80a (Film): 3610 (m), 3500 (m), 3000-2820 (vs), 1460 (s), 1385 (m), 1375 (m), 1365 (m), 1065 (m), 990 (m), 965 (m), 725 (w) cm^{-1} .

¹H-NMR 80a (CCl₄): δ = 0.7-2.2 (m; 38H); davon bei 0.94 (s; 3H, CH₃), 0.99 (s; 3H, CH₃), 1.06 (s; 3H, CH₃), 1.30 (s; mehrere CH₂).

¹³C-NMR 80a (CDCl₃): δ = 80.9 (C-OH), 52.5, 50.2, 44.3, 41.1, 35.8, 31.9, 30.8, 30.7, 29.6, 29.3, 27.6, 25.0, 24.9, 22.6, 18.1, 14.0 (17 Signale, 52.5, 44.3 und 29.6 haben ca. doppelte Intensität, d. h. insgesamt 20 C-Atome).

C ₂₀ H ₃₈ O	(294.52)	Ber.	C	81.56	H	13.01
		Gef.	C	81.59	H	13.20

5.2 n-Butyllithium (11)

1.52 g (10 mmol) (+)-Fenchon in 20 ml Et₂O werden mit 7.0 ml (10.5 mmol) einer 1.5 molaren n-BuLi-Lösung in n-Hexan bei 0°C versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Man arbeitet wie unter 5.1 auf und erhält 2.05 g (98 %) farbloses Öl, das bei Ölpumpenvakuum (0.1 Torr) im Kugelrohr destilliert wird (Sdp. $\approx$ 90°C).

2.0 g (95 %) 1,3,3-Trimethyl-2-(n-butyl)bicyclo-(2,2,1)-heptan-2-ol (endo-Alkohol 80b).

IR 80b (Film): 3600 (m), 3500 (m), 3000-2840 (vs), 1460 (s), 1375 (m), 1360 (m), 1120 (m), 1100 (m), 1050 (m), 1030 (m), 990 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR 80b (CCl₄): δ = 0.7-2.2 (m; 26H); davon bei 0.93 (s; 3H, CH₃), 0.98 (s; 3H, CH₃), 1.04 (s; 3H, CH₃), 1.40 (mc; mehrere CH₂).

¹³C-NMR 80b (CDCl₃): δ = 80.8 (C-OH), 52.5, 50.1, 44.2, 41.0, 35.4, 30.6, 27.5, 27.2, 24.9, 23.8, 22.5, 18.0, 14.1 (14 C-Atome).

C ₁₄ H ₂₆ O	(210.36)	Ber.	C	79.94	H	12.46
		Gef.	C	79.70	H	11.85

5.3 sec.-Butyllithium (78)

1.52 g (10 mmol) (+)-Fenchon in 20 ml Et₂O werden mit 35.0 ml (10.5 mmol) einer 0.3 molaren sec.-BuLi-Lösung (78) in n-Hexan ⁸⁴⁾ bei 0°C versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Man arbeitet wie unter 5.1 auf und erhält 2.0 g (95 %) farbloses Öl, das bei Ölpumpenvakuum (0.05 Torr) im Kugelrohr destilliert wird (Sdp. $\approx$ 80°C).

1.85 g (88 %) 1,3,3-Trimethyl-2-(sec.-butyl)bicyclo-(2,2,1)-heptan-2-ol (endo-Alkohol 80c).

IR 80c (Film): 3620 (w), 3590 (w), 3500 (m), 3010-2850 (vs), 1460 (s), 1380 (m), 1365 (w), 1040 (m), 1005 (w), 985 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR 80c (CCl₄): δ = 0.6-2.2 (m; 26H); davon bei 0.89 (s; 3H, CH₃), 0.93 (s; 3H, CH₃), 0.96 (s; 3H, CH₃), 1.0 (s; 3H, CH₃), 1.08 (s).

¹³C-NMR 80c (CDCl₃): δ = 83.15 (s; C-OH), 52.85/52.70 (d), 50.19/50.11 (d), 46.76/46.21 (d), 46.11 (doppelte Intensität), 41.78/41.08 (d), 33.93/33.68 (d), 27.93/27.76 (d), 27.09/26.60 (d), 24.07/23.76/23.68/23.55 (2d), 17.83/17.30 (d), 15.69/15.65 (d), 14.43/13.64 (d); insgesamt 14 Signalgruppen.

C ₁₄ H ₂₆ O	(210.36)	Ber.	C	79.94	H	12.46
		Gef.	C	80.10	H	12.20

6. Umsetzungen an funktionalisierten Anionen

6.1 Sulfoxide

6.1.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen 89, 95, 109

6.1.1.1 Ethyl-1-ethylthio-2-phenylethylsulfoxid (89)

24 g (0.2 mmol) Phenylacetaldehyd (87) werden mit 24.8 g (0.4 mol) Ethanthiol ¹⁷¹⁾ im trockenen Chlorwasserstoffstrom zum Thioacetal 88 ¹⁷²⁾ umgesetzt (33.0 g reines 88, 73 % Ausbeute). 11.3 g (50 mmol) 88 werden in CH₃OH unter Eiskühlung mit 11.2 g (52.5 mmol) NaJO₄ ¹⁷³⁾ selektiv zum Monosulfoxid 89 oxidiert (10.3 g Rohprodukt 89, 85 % Ausbeute).

Beim Destillieren spaltet 89 Ethylsulfensäure ab und ergibt das Olefin 93 (¹H-NMR: 2 olefinische H-Atome, IR: Verlust der S=O-Funktion, Bande bei 1050 cm⁻¹ verschwindet).

Für weitere Umsetzungen wurde das sehr sauber anfallende Rohprodukt 89 verwendet.

IR 89 (Film): 3070 (w), 2970 (m), 2930 (m), 2870 (w), 1600 (w), 1495 (w), 1450 (m), 1055 (s, SO), 1045 (s, SO), 1015 (m), 755 (w), 695 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR 89 (CCl₄): δ = 1.03 (t, J = 7 Hz; 3H, CH₃), 1.32 (t, J = 7 Hz; 3H, CH₃), 2.2-3.1 (m; 5H), 3.2-3.8 (m; 2H), 7.13 (s; 5H, Aromaten-H).

MS 89: m/e = kein M⁺ bei 242, 164 (92 %, M-EtSOH = 93), 135 (100 %, 93-Et), 91 (85 %, Tropylium), 28 (61 %).

C₁₂H₁₈OS₂ (242.41) Ber. C 59.46 H 7.49

Gef. C 59.51 H 7.53

6.1.1.2 Methyl-1-methylthio-2-methylpropylsulfoxid (95)

12.4 g (0.1 mol) Methyl-methylthiomethylsulfoxid (94)^{177,178} werden bei 0°C in 80 ml THF mit 65.6 ml (0.105 mol) einer 1.6 molaren n-BuLi-Lösung in n-Hexan versetzt und nach 2 h 18.7 g (0.11 mol) Isopropyljodid zugetropft. Man rührt über Nacht, arbeitet hydrolytisch auf (wie unter 2.1) und erhält aus Petrolether (40/60) 4.2 g (25 %) farblose Nadeln 95 vom Schmp. 52°C.

IR 95 (KBr-Preßling): 2970 (m), 2930 (w), 2910 (w), 2880 (w), 1465 (m), 1430 (m), 1390 (m), 1370 (m), 1295 (m), 1180 (m), 1060-1020 (s, SO), 940 (w), 840 (m), 730 (m), 690 (m) cm^{-1} .

¹H-NMR 95 (CCl_4): δ = 0.97 (d, J = 7 Hz; 3H, CH-CH_3), 1.15 (d, J = 7 Hz; 3H, CH-CH_3), 2.21 (s; 3H, S-CH_3), 2.64 (s; 3H, $\text{CH}_3\text{-S=O}$), 2.2-2.6 (m; 1H, CH), 3.33 (d, J = 3.5 Hz; 1H, CH).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OS}_2$	(166.31)	Ber.	C	43.33	H	8.49
		Gef.	C	43.49	H	8.59

6.1.1.3 Phenyl-1-phenylpropylsulfoxid (109)

2.16 g (10 mmol) Phenylbenzylsulfoxid (108) (aus Phenylbenzylsulfid (102) mit NaJO_4 in CH_3OH ¹⁷³), 71 %) werden in 40 ml THF analog wie unter 6.2.1.1 anionisiert und weiter wie 47b alkyliert.

Rohausbeute 1.98 g (81 %), aus EtOH 0.83 g (34 %) gelbliche Kristalle vom Schmp. 129°C.

IR 109 (KBr-Preßling): 3060 (w), 2960 (m), 2910 (w), 2860 (w), 1495 (m), 1480 (m), 1460 (m), 1445 (s), 1085 (s), 1040 (s, SO), 750 (s), 700 (s), 685 (m) cm^{-1} .

¹H-NMR 102 (CDCl₃): δ = 1.0 (t, J = 7.0 Hz; 3H, CH₃),
1.6-2.6 (m; 2H, CH₂), 3.41 u. 3.57 (dd, J = 5.8 Hz; 1H,
CH), 6.6-7.3 (m; 10H, Aromaten-H).

C ₁₅ H ₁₆ OS (244.36)	Ber.	C	73.73	H	6.60
	Gef.	C	73.04	H	6.75

6.1.2 Umsetzung der Sulfoxide mit Hydridacceptoren

6.1.2.1 Sulfoxid 89 mit 1, 3, 5 und 6

1.21 g (5 mmol) 89 werden in 30 ml THF gelöst und bei 0°C mit 3.5 ml (5.2 mmol) einer 1.5 molaren n-BuLi-Lösung anionisiert (tiefrote Farbe). Nach einer Stunde bei 0°C wird mit 5 mmol Hydridacceptor 1, 3, 5 oder 6 versetzt. In keinem Fall resultiert nach hydrolytischem Aufarbeiten das gewünschte Olefin 90 (keine Olefin-Signale bzw. Banden im ¹H-NMR und IR).

Der Umsatz mit Fenchon (6) liefert nach 24 h bei Raumtemperatur die Edukte zurück (¹H-NMR). Bø₃ (5) und Tri-sec.-butylboran (3) führen zur Zersetzung (bei Zugabe Entfärbung der Reaktionslösung, nach 12 h bei Raumtemperatur Verlust der S=O-Gruppierung laut IR-Spektrum, bei der Aufarbeitung mit 2n Essigsäure keine Wasserstoffentwicklung). Die Zugabe des Tritylsalzes 1 bei -60°C und 2 h bei 0°C führt zu völliger Zersetzung von 89 (unidentifiziertes Gemisch).

6.1.2.1.1 Deuterierung von 89 zu 96

1.21 g (5 mmol) Sulfoxid 89 werden wie unter 6.1.2.1 anionisiert und mit einem Überschuß D₂O (ca. 0.4 ml, 20 mmol) versetzt. Nach üblichem Aufarbeiten erhält man 1.2 g

(quantitativ) der deuterierten Verbindung 96.

¹H-NMR 96 (CCl₄): δ = 1.04 (t, J = 7 Hz; 3H, CH₃), 1.33 (t, J = 7 Hz; 3H, CH₃), 2.2-3.1 (m; 5H), 3.3-3.7 (4s; 1H), 7.1 (mc; 5H, Aromaten-H).

6.1.2.2 Sulfoxid 95 mit Bø₃ (5)

0.83 g (5 mmol) 95 werden wie unter 6.1.2.1 anionisiert und bei 0°C mit 1.45 g (6 mmol) Bø₃ (5) umgesetzt. Nach 12 h bei Raumtemperatur und Hydrolyse (keine Wasserstoffentwicklung) resultieren kein Olefin und keine Ausgangsverbindung, sondern Zersetzungsprodukte (IR: Verlust der S=O-Gruppe, ¹H-NMR: kein Edukt 95)

6.1.2.3 Sulfoxid 109 mit Fenchon (6)

0.49 g (2 mmol) 109 werden in 20 ml THF gelöst und bei -78°C mit 2.1 ml (2.1 mmol) einer 1.0 molaren CH₃Li-Lösung in Et₂O ¹⁹³⁾ zum Anion 127 umgesetzt. Nach einer halben Stunde gibt man 0.38 g (2.5 mmol) Fenchon (6) zu und läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommen und rühren. Nach der Aufarbeitung erhält man Edukt 109, keine Spur Produkt 128 (¹H-NMR).

6.2 Sulfone

6.2.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen 47a-f, 101, 105, 106, 107

6.2.1.1 Sulfone 47a-f aus Phenylbenzylsulfon (103)

2.32 g (10 mmol) Phenylbenzylsulfon (103) (Darstellung aus Phenylbenzylsulfid (102) mit überschüssigem H₂O₂ in Eisessig ¹⁸⁶⁾, 97 % Ausbeute) werden in 40 ml THF suspendiert und bei 0°C mit 6.5 ml (11 mmol) einer 1.7 molaren Lösung

n-BuLi in n-Hexan zu 104 anionisiert. Nach wenigen Minuten fällt aus der tiefgelben Lösung dicker Niederschlag. Die Reaktionslösung wird durch weitere THF-Zugabe (20-30 ml) verdünnt und 2 h bei 0°C gerührt.

Zugabe von R-CH₂-X bei 0°C:

47a: 1.56 g (11 mmol) Methyljodid. Die Lösung entfärbt sich spontan nach hellgelb unter Auflösung des Niederschlags. Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

47b: 1.20 g (11 mmol) Ethylbromid. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, 1 h zum Rückfluß erhitzt und man erhält eine hellgelbe, klare Lösung.

47c: 1.02 g (11 mmol) n-Butylchlorid. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur und erhitzt 2 h am Rückfluß.

47d: 1.35 g (11 mmol) (Chlormethyl)trimethylsilan. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und 4 h refluxiert.

47e: 1.39 g (11 mmol) Benzylchlorid. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur.

47f: 1.81 g (11 mmol) 5-Chlor-2-pentanon-ethylenketal. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur und erhitzt 4 h am Rückfluß.

Zur Aufarbeitung engt man die Reaktionsmischung ein, nimmt mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung und Chloroform auf, schüttelt ein zweites Mal mit CHCl₃ und wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet mit Na₂SO₄ und zieht das Lösungsmittel ab. Die Rohprodukte fallen meist als gelbliche Öle bzw. Kristallmasse an und werden aus EtOH umkristallisiert.

6.2.1.1.1 Phenyl-1-phenylethylsulfon (47a):

Rohausbeute 2.36 g (96 %), aus EtOH 2.23 g (91 %) farblose Kristalle vom Schmp. 114°C (Lit. ¹⁸⁸) 115°C).

IR (KBr-Preßling): 3050 (m), 2990 (m), 1445 (s), 1320-1260 (vs, SO₂), 1160-1110 (vs, SO₂), 760 (s), 720 (s), 690 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.73 (d, J = 7.2 Hz; 3H, CH-CH₃), 4.20 (q, J = 7.2 Hz; 1H, CH-CH₃), 7.1 (mc; 5H, Aromaten-H), 7.4 (mc; 5H, SO₂-Aromaten-H).

C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S	(246.33)	Ber.	C	68.26	H	5.73
		Gef.	C	68.21	H	5.68

6.2.1.1.2 Phenyl-1-phenylpropylsulfon (47b):

Rohausbeute 2.21 g (85 %), aus EtOH 1.98 g (76 %) farblose Kristalle vom Schmp. 99°C (Lit. ²¹⁹) 100°C).

IR (KBr-Preßling): 3060 (m), 2960 (s), 1445 (s), 1320-1260 (vs, SO₂), 1160-1120 (vs, SO₂), 1070 (s), 720 (s), 700 (s), 685 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 (t, J = 7.2 Hz; 3H, CH₂-CH₃), 1.8-2.8 (m; 2H, CH₂-CH₃), 3.81 u. 3.99 (dd, J = 4.4 Hz; 1H, CH-CH₂), 7.05 (mc; 5H, Aromaten-H), 7.35 (mc; 5H, SO₂-Aromaten-H).

C ₁₅ H ₁₆ O ₂ S	(260.36)	Ber.	C	69.20	H	6.19
		Gef.	C	69.01	H	5.91

6.2.1.1.3 Phenyl-1-phenylpentylsulfon (47c):

Rohausbeute 2.70 g (94 %), aus EtOH 2.33 g (81 %) farblose Kristalle vom Schmp. 95°C.

IR (KBr-Preßling): 3060 (m), 2930 (s), 2860 (m), 1445 (s), 1330-1270 (vs, SO₂), 1160-1120 (vs, SO₂), 1080 (s), 725 (s), 700 (s), 685 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 (t, J = 6.0 Hz; 3H, CH₂-CH₃), 1.0-1.6 (m; 4H, CH₂), 1.8-2.8 (m; 2H, CH-CH₂), 4.09 u. 4.27 (dd, J = 4.4 Hz; 1H, CH-CH₂), 7.45 (mc; 5H, Aromaten-H), 7.75 (mc; 5H, SO₂-Aromaten-H).

C ₁₇ H ₂₀ O ₂ S (288.42)	Ber.	C	70.80	H	6.99
	Gef.	C	70.79	H	6.87

6.2.1.1.4 Phenyl-1-phenyl-2-(trimethylsilyl)ethylsulfon (47d)

Rohausbeute 2.56 g (81 %), aus EtOH 1.90 g (60 %) farblose Kristalle vom Schmp. 80°C.

IR (KBr-Preßling): 3060 (m), 3030 (m), 2950 (m), 1445 (m), 1330-1280 (vs, SO₂), 1250 (s), 1160-1120 (vs, SO₂), 1080 (s), 890-830 (vs), 760 (s), 730 (s), 690 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.21 (s; 9H, Si(CH₃)₃), 1.45-1.70 (m; 2H, Si-CH₂), 3.97 u. 4.15 (dd, J = 5.0 Hz; 1H, CH-CH₂), 7.15 (mc; 5H, Aromaten-H), 7.40 (mc; 5H, SO₂-Aromaten-H).

C ₁₇ H ₂₂ O ₂ SSi (318.52)	Ber.	C	64.11	H	6.96
	Gef.	C	64.12	H	6.75

6.2.1.1.5 Phenyl-1,2-diphenylethylsulfon (47e)

Rohausbeute 2.93 g (91 %), aus EtOH 2.76 g (86 %) farblose Kristalle vom Schmp. 148°C (Lit. ²²⁰) 147°C).

IR (KBr-Preßling): 3060 (w), 3030 (w), 1600 (m), 1445 (s), 1330-1270 (vs, SO₂), 1210 (m), 1170-1120 (vs, SO₂), 1080

(s), 800 (s), 755 (s), 715-685 (vs) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.2-4.6 (m 12 Signale; 3H CH-CH_2).

7.3 (mc; 10H Aromaten-H), 7.7 (mc; 5H SO_2 -Aromaten-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ (322.43) Ser. C 74.50 H 5.63

Gef. C 74.41 H 5.62

6.2.1.1.6 Phenyl-1-phenyl- 5-(ethylenedioxy)-
hexylsulfon (17f)

Rohausbeute 2.88 g (80 %), aus StOH 2.23 g (62 %) farblose
Kristalle vom Schmp. 96-97°C.

IR (KBr-Preßling): 3060 (w), 3030 (w), 2950 (s), 1705 (s),
1445 (s), 1320-1250 (vs, SO_2), 1160-1120 (vs, SO_2), 1080-
1015 (vs), 955 (s), 830 (s), 810 (s), 765 (s), 715-690 (vs)
 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.17 (s; 3H CH_3), 1.0-1.85 (m; 4H,
 CH_2), 2.0-2.6 (m; 2H CH-CH_2), 3.80 (s; 4H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$),
3.91 u. 4.07 (dd J = 4.4 Hz; 1H CH-CH_2), 7.10 (mc; 5H,
Aromaten-H), 7.40 (mc; 5H SO_2 -Aromaten-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$ (360.48) Ser. C 66.64 H 6.71

Gef. C 66.75 H 6.50

6.2.1.2 Phenyl-2-phenylethylsulfon (101)

Darstellung aus Phenyl-2-phenylethylsulfid (100) mit über-
schüssigem H_2O_2 in Eisessig¹⁸⁶⁾. Ausbeute 74 %, Schmp. 58°C
(Lit. 188) 58°C).

6.2.1.3 p-Methyl-substituierte Sulfone 105, 106 und 107

6.2.1.3.1 p-Tolyl-1-phenylethylsulfon (105)

1.23 g (5 mmol) p-Tolylbenzylsulfon (Darstellung aus p-Tolylsulfonyl-Na¹⁹¹) und Benzylchlorid¹⁹²) werden in 40 ml THF gelöst und bei 0°C mit 3.2 ml (5.5 mmol) einer 1.7 molaren n-BuLi-Lösung in n-Hexan versetzt. Die gelbe Lösung wird 2 h bei 0°C gerührt und mit 0.78 g (5.5 mmol) Methyljodid umgesetzt. Nach ca. einer Stunde bei Raumtemperatur wird die farblose klare Lösung wie unter 6.2.1.1 aufgearbeitet. Man erhält 1.22 g (94 %) Rohprodukt, aus EtOH 1.0 g (77 %) gelbliche Kristalle vom Schmp. 133°C (Lit. ²²¹) 134-135°C).

IR (KBr-Preßling): 3040 (w), 2980 (w), 2920 (w), 1590 (m), 1450 (m), 1310-1270 (s, SO₂), 1160-1110 (s, SO₂), 820 (s), 770 (s), 715 (s), 700 (s), 690 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.73 (d, $\underline{J}$ = 7.0 Hz; 3H, CH-CH₃), 2.37 (s; 3H, $\emptyset$ -CH₃), 4.17 (q, $\underline{J}$ = 7.0 Hz; 1H, CH-CH₃), 7.0-7.5 (m; 9H, Aromaten-H).

C ₁₅ H ₁₆ O ₂ S (260.36)	Ber. C	69.20	H	6.19
	Gef. C	69.02	H	5.97

6.2.1.3.2 p-Tolyl-1-phenylpropylsulfon (106)

1.23 g (5 mmol) p-Tolylbenzylsulfon werden in 40 ml THF gelöst und bei 0°C mit 5.5 mmol n-BuLi 11 (s. o.) anionisiert. Die gelbe Lösung wird 2 h bei 0°C gerührt und mit 0.60 g (5.5 mmol) Ethylbromid umgesetzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur, erhitzt noch 1 h am Rückfluß und

arbeitet wie unter 6.2.1.1 auf. 1.15 g (84 %) Rohprodukt, aus EtOH 1.0 g (73 %) farblose Kristalle vom Schmp. 141°C.

IR (KBr-Preßling): 3060 (w), 3030 (w), 2960 (m), 2930 (m), 2870 (m), 1590 (m), 1490 (m), 1465 (m), 1450 (m), 1315-1270 (vs, SO₂), 1150-1120 (vs, SO₂), 820 (s), 790 (s), 755 (s), 705 (s), 695 (s), 670 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.91 (t, J = 7.8 Hz; 3H, CH₂-CH₃), 1.85-2.85 (m; 2H, CH₂-CH₃), 2.47 (s; 3H, Ø-CH₃), 3.96 u. 4.15 (dd, J = 4.2 Hz; 1H, CH-CH₂), 7.15-7.75 (m; 9H, Aromaten-H).

C ₁₆ H ₁₈ O ₂ S	(274.39)	Ber.	C	70.04	H	6.61
		Gef.	C	69.90	H	6.59

6.2.1.3.3 Phenyl-1-(p-tolyl)ethylsulfon (107)

1.23 g (5 mmol) Phenyl-(p-tolyl)methylsulfon (Darstellung aus Phenylsulfonyl-Na und p-Methylbenzylchlorid) ¹⁹²⁾ werden in 40 ml THF gelöst und bei 0°C mit 5.5 mmol n-BuLi(11) (s. o.) anionisiert. Die gelbe Lösung wird 2 h bei 0°C gerührt und mit 0.78 g (5.5 mmol) Methyljodid umgesetzt. Nach ca. einer Stunde bei Raumtemperatur wird die farblose, klare Lösung wie unter 6.2.1.1 aufgearbeitet.

1.16 g (89 %) Rohprodukt, aus EtOH 0.94 g (72 %) farblose Kristalle vom Schmp. 110°C.

IR (KBr-Preßling): 3050 (w), 3020 (w), 2980 (m), 2920 (w), 1510 (m), 1440 (s), 1310-1270 (vs, SO₂), 1160-1110 (vs, SO₂), 820 (s), 760 (s), 750 (s), 710 (s), 690 (s) cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.78 (d, J = 7.0 Hz; 3H, CH-CH_3), 2.39 (s; 3H, O-CH_3), 4.31 (q, J = 7.0 Hz; 1H, CH-CH_3), 7.23 (s; 4H, Aromaten-H), 7.5-8.0 (m; 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	(260.36)	Ber.	C	69.20	H	6.19
		Gef.	C	69.40	H	6.39

6.2.2 Umsetzungen der Sulfone 47a-f mit $\text{B}\phi_3$ (5)

6.2.2.1 1,1-Diphenylethylen (110a) und 1,1-Diphenylethan (119a) aus 47a

1.23 g (5 mmol) Sulfon 47a werden in 20 ml THF gelöst und bei 0°C mit 5.5 mmol n-BuLi (11) versetzt. Die orangerote Lösung wird 2 h bei 0°C gerührt. Dann gibt man 1.45 g (6 mmol) $\text{B}\phi_3$ (5) zu. Die Lösung entfärbt sich rasch nach hellbraun, während sich das Boran auflöst. Nach ca. einer Stunde bei Raumtemperatur fällt weißer Niederschlag, der über Nacht noch zunimmt. Zuletzt erhitzt man 1 h am Rückfluß und erhält nach dem Absetzen eine gelbliche, klare Lösung.

Zur Aufarbeitung fügt man 5 ml 2n Essigsäure zu und beobachtet Wasserstoffentwicklung, wobei sich der Niederschlag auflöst. Nun wird mit ca. 20 ml 2n NaOH gerührt, mit ca. 50 ml Et_2O versetzt, die Etherphase abgetrennt und noch 2-3 mal mit 2n NaOH ausgeschüttelt, um möglichst alles Boran abzutrennen. Man wäscht mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel ab.

Als Rohprodukt erhält man ein gelbliches Öl (1.12 g), das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 45 % Olefin 110a und das Edukt 47a und Alkan 119a im Verhältnis 1:3 enthält (40 % 119a).

Die Strukturen sind durch Vergleich mit jeweils authentischen Proben und $^1\text{H-NMR}$ -Literaturdaten von 47a, 110a und 119a gesichert, ^{201,203}).

Der Einsatz von 2.7 g (11 mmol, 100 % Überschuß) $\text{B}\phi_3$ (5) bringt keine Erhöhung der Olefinausbeute, das $^1\text{H-NMR}$ zeigt die gleiche Zusammensetzung.

$^1\text{H-NMR}$ 110a (CDCl_3): δ = 5.34 (s; 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 7.30 (s; 10H, Aromaten-H); Lit. ²⁰¹).

6.2.2.2 1,1-Diphenylpropen-(1) (110b) und 1,1-Diphenylpropan (119b) aus 47b

1.30 g (5 mmol) Sulfon 47b werden in 20 ml THF gelöst und bei 0°C mit 5.5 mmol n-BuLi(11) anionisiert. Die orange-rote Lösung wird 2 h bei 0°C gerührt und mit 1.45 g (6 mmol) $\text{B}\phi_3$ (5) umgesetzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur, erhitzt noch 4 h am Rückfluß und erhält nach dem Absetzen eine gelbe Lösung (Aufarbeitung wie unter 6.2.2.1). Als Rohprodukt erhält man ein gelbes Öl (1.30 g), das 44 % Olefin 110b, das Edukt 47b und Alkan 119b enthält ($^1\text{H-NMR}$). Durch Kugelrohrdestillation kann 110b sauber abgetrennt werden (als Sublimat in der 1. Fraktion bei 130°C Badtemperatur und 0.12 Torr). Man erhält farblose Kristalle vom Schmp. 52°C (Lit. ²⁰¹) 52°C). Die 2. Fraktion enthält ca. 40 % 119b; 47b bleibt zurück.

$^1\text{H-NMR}$ 110b (CDCl_3): δ = 1.70 (d, J = 7.0 Hz; 3H, CH_3), 6.10 (q, J = 7.0 Hz; 1H, CH), 7.20 (mc; 10H, Aromaten-H); Lit. ²⁰¹).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}$ (194.28)	Ber. C	92.73	H	7.27
	Gef. C	92.42	H	7.18

6.2.2.3 1,1-Diphenylpenten-(1) (110c) und 1,1-Diphenyl-
pentan (119c) aus 47c

1.44 g (5 mmol) Sulfon 47c werden in 20 ml THF gelöst und bei 0°C mit 5.5 mmol n-BuLi (11) anionisiert. Die orangefarbene Lösung wird 2 h bei 0°C gerührt und mit 1.45 g (6 mmol) $B\phi_3$ (5) umgesetzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur, erhitzt noch 4 h am Rückfluß und erhält nach dem Aufarbeiten (s. unter 6.2.2.1) als Rohprodukt ein gelbliches Öl (1.40 g), das 40 % Olefin 110c enthält. Durch Kugelrohrdestillation läßt sich ein 1:1-Gemisch 110c:119c (je 40 %) abtrennen, während wenig unumgesetztes 47c zurückbleibt (Lit. 201, 203) 1H -NMR).

1H -NMR 110c ($CDCl_3$): δ = 0.85 (t; 3H, CH_3), 1.33 (mc; 2H, CH_2-CH_3), 2.0 (mc; 2H, $CH-CH_2$), 5.93 (t, J = 7.0 Hz; 1H, CH), 7.10 (mc; 10H, Aromaten-H); Lit. 201).

6.2.2.4 1,1-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)ethylen (110d) und
1,1-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)ethan (119d) aus 47d

1.59 g (5 mmol) Sulfon 47d werden in 20 ml THF gelöst und bei 0°C mit 5.5 mmol n-BuLi (11) anionisiert. Die dunkelrote Lösung wird 1 h bei 0°C gerührt und mit 1.45 g (6 mmol) $B\phi_3$ (5) umgesetzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur, erhitzt noch 4 h am Rückfluß und erhält eine hellbraune Mischung. Nach der Aufarbeitung (s. unter 6.2.2.1) erhält man als Rohprodukt ein gelbes Öl (1.45 g), das 48 % Olefin 110d, und das Edukt 47d und Alkan 119d (s. 6.2.2.4.1) im Verhältnis 1:2.5 enthält (38 % 119d). Durch Kugelrohrdestillation läßt sich ein Gemisch 110d/119d abtrennen

(¹H-NMR: 110d: Lit. ²⁰²), 119d: Vergleich mit Substanz unter 6.2.2.4.1).

¹H-NMR 110d (CDCl₃): δ = -0.11 (s; 9H, Si(CH₃)₃), 6.28 (s; 1H, CH), 7.20 (mc; 10H, Aromaten-H); Lit. ²⁰²).

6.2.2.4.1 Darstellung von 1,1-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)-ethan (119d)

1.68 g (10 mmol) 1,1-Diphenylmethan (16a) werden in 40 ml THF gelöst und mit 11 mmol n-BuLi (11) anionisiert. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird die dunkelrote Lösung mit 1.35 g (11 mmol) Trimethylsilylmethylchlorid umgesetzt und nach 10 Minuten (Entfärbung) noch 1 h zum Rückfluß erhitzt. Man arbeitet hydrolytisch auf (s. unter 2.1) und erhält 2.2 g (87 %) farbloses Öl, das noch Edukt 16a enthält. Man destilliert im Vakuum und erhält 1.9 g (75 %) Produkt 119d (Sdp. $\approx$ 120°C, 1 Torr).

IR (Film): 3030 (m), 2950 (m), 1490 (m), 1450 (m), 1250 (s), 880-830 (vs), 750 (m), 700 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.19 (s; 9H, Si(CH₃)₃), 1.45 (d, $\underline{J}$ = 8.0 Hz; 2H, CH-CH₂), 4.19 (t, $\underline{J}$ = 8.0 Hz; 1H, CH-CH₂), 7.40 (mc; 10H, Aromaten-H).

C ₁₇ H ₂₂ Si	(254.46)	Ber.	C	80.24	H	8.72
		Gef.	C	80.04	H	8.57

6.2.2.5 Umsetzungen am Sulfon 47e

6.2.2.5.1 mit Bø₃ (5) oder D₂O

1.61 g (5 mmol) Sulfon 47e werden in 30 ml THF gelöst und bei 0°C mit 5.5 mmol n-BuLi (11) umgesetzt.

Der weitere Umsatz mit $B\phi_3$ (5) oder D_2O nach 2 h liefert nach üblicher Aufarbeitung 47e rein und quantitativ zurück (1H -NMR).

6.2.2.5.2 Darstellung von Phenyl-1,2-diphenylisopropylsulfon (120) durch Deprotonierung mit KH (22)

0.24 g (6 mmol) KH (22) werden in 20 ml THF suspendiert und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 1.61 g (5 mmol) 47e in 20 ml THF versetzt. Nach 10 Minuten klingt die lebhafteste Wasserstoffentwicklung ab und man rührt noch eine Stunde nach. Die hellbraune Suspension wird durch einen Überschuß Methyljodid spontan entfärbt. Nach 1 h arbeitet man auf (s. unter 2.1), kristallisiert aus wenig EtOH um und erhält 1.04 g (62 %) Phenyl-1,2-diphenylisopropylsulfon (120) als farblose Nadeln vom Schmp. $139^\circ C$.

IR (KBr-Preßling): 3060 (m), 3020 (m), 2990 (m), 1600 (s), 1580 (s), 1490 (s), 1465 (s), 1440 (vs), 1310-1260 (vs, SO_2), 1160-1120 (vs, SO_2), 1050 (s), 785 (s), 720-670 (vs) cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.59 (s; 3H, CH_3), 3.4-4.3 (4s; 2H, CH_2), 6.8-7.8 (m; 15H, Aromaten-H).

$C_{21}H_{20}O_2S$ (336.46)	Ber.	C	74.97	H	5.99
	Gef.	C	74.93	H	6.10

6.2.2.5.3 mit $B\phi_3$ (5) nach Deprotonierung mit KH (22)

Setzt man das wie unter 6.2.2.5.2 mit KH (22) anionisierte Sulfon 47e bei Raumtemperatur mit 1.45 g (6 mmol) $B\phi_3$ (5) um, rührt über Nacht, kocht 6 h am Rückfluß und arbeitet auf (s. unter 6.2.2.1), so erhält man quantitativ trans-Stilben

(43) als Produkt (Schmp. 122-124°C, $^1\text{H-NMR}$).

6.2.2.6 Umsetzung von Sulfon 47f mit $\text{B}\emptyset_3$ (5)

1.80 g (5 mmol) 47f werden in 30 ml THF gelöst und bei 0°C mit 5.5 mmol n-BuLi (11) versetzt. Die dunkelrote Lösung wird 2 h bei 0°C gerührt und mit 1.45 g (6 mmol) $\text{B}\emptyset_3$ (5) umgesetzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur, erhitzt 6 h am Rückfluß und erhält nach dem Aufarbeiten (s. unter 6.2.2.1) ein harziges Rohprodukt, das aus EtOH umkristallisiert (1.45 g, 80 %) und als Edukt 47f identifiziert wird ($^1\text{H-NMR}$).

6.2.3 Umsetzung von Phenyl-2-phenylethylsulfon (101) mit $\text{B}\emptyset_3$ (5)

1.23 g (5 mmol) Sulfon 101 werden in 20 ml THF gelöst und bei 0°C mit 5.5 mmol n-BuLi (11) umgesetzt. Die rotbraune Lösung wird 2 h bei 0°C gerührt und mit 1.45 g (6 mmol) $\text{B}\emptyset_3$ (5) versetzt. Die sich rasch entfärbende Lösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und 3 h am Rückfluß gekocht. Die gelbe Lösung wird wie unter 6.2.2.1 aufgearbeitet. Als Rohprodukt (1.4 g) erhält man ein gelbes, harziges Produkt, das nach der Kugelrohrdestillation 0.73 g (80 %) reines Dibenzyl (42) liefert (Schmp. 51-53°C, $^1\text{H-NMR}$).

6.2.4 Umsetzungen von Sulfon 47b mit anderen Acceptoren

6.2.4.1 mit Tri-sec.-butylboran (3)

1.30 g (5 mmol) 47b werden in 20 ml THF gelöst und bei 0°C mit 5.5 mmol n-BuLi (11) versetzt. Nach 2 h bei 0°C werden 6.0 ml (6 mmol) einer 1.0 molaren Lösung von 3 in THF zugesetzt (61,63,87). 2 Tage bei Raumtemperatur und 12 h

Rückfluß bringen keine sichtbare Veränderung des Reaktionsgemisches. Nach dem Aufarbeiten (s. unter 6.2.2.1) isoliert man ausschließlich Edukt 47b (aus EtOH; Schmp. und $^1\text{H-NMR}$).

6.2.4.2 mit NiCl_2 /Ethylen 2

0.33 g (2.5 mmol) wasserfreies NiCl_2 werden in 30 ml THF suspendiert. Nach zehnmütigem Einleiten von Ethylen ^{61,204, 205)} tropft man eine Lösung von 1.30 g (5 mmol) Sulfon 47b in 30 ml THF zu, das mit 5.5 mmol n-BuLi (11) anionisiert und 2 h bei 0°C gerührt wurde, und leitet 3 h bei Raumtemperatur und weitere 3 h am Rückfluß Ethylen ein. Nach Hydrolyse, Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation erhält man reines 47b zurück. (Schmp. und $^1\text{H-NMR}$).

6.2.5 Reaktionsaufklärung mit 105, 106 und 107

6.2.5.1 Versuch zur Isomerisierung von 105 $\rightleftharpoons$ 107

0.26 g (1 mmol) Sulfon 105 oder 107 werden in 20 ml THF gelöst und bei 0°C mit 1.1 mmol n-BuLi (11) versetzt. Die rote Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und entfärbt sich dabei nach ockergelb. Die eine Hälfte wird mit Wasser hydrolysiert, die andere noch 3 h am Rückfluß gekocht, ebenfalls hydrolysiert und dann jeweils wie unter 2.1 aufgearbeitet. Man isoliert nur die jeweils eingesetzte Ausgangsverbindung 105 bzw. 107 (Schmp. und $^1\text{H-NMR}$).

6.2.5.2 1,1-Diphenylpropen-(1) (110b) aus Sulfon 106 mit $\text{B}\emptyset_3$ (5)

0.82 g (3 mmol) 106 werden in 30 ml THF gelöst und bei 0°C mit 3.3 mmol n-BuLi (11) versetzt. Nach 2 h bei 0°C wird

mit 0.87 g (3.6 mmol) $B\phi_3$ (5) umgesetzt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und 3 h am Rückfluß gehalten. Die gelbe Lösung wird wie unter 6.2.2.1 aufgearbeitet. Als Rohprodukt wird eine gelbliche Kristallmasse (0.8 g) erhalten. Durch Kugelrohrdestillation lassen sich 0.26 g (45 %) 1,1-Diphenylpropen-(1) (110b) abtrennen (1. Fraktion) und identifizieren (s. 6.2.2.2).

6.3 Umsetzungen an Dihydrozimtsäure (132) und Dihydrozimtsäureethylester (133)

6.3.1 132 mit LDA (23) und Fenchon (6)

1.01 g (10 mmol) Diisopropylamin werden in 20 ml THF gelöst und bei 0°C mit 10.5 mmol n-BuLi (11) umgesetzt zu LDA (23) ^{210,211}. Nach einer halben Stunde bei 0°C tropft man 0.75 g (5 mmol) 3-Phenylpropionsäure (132) in 10 ml THF langsam zu. Die gelbe, klare Lösung wird 1 h auf 30-40°C erwärmt. Schließlich werden 1.52 g (10 mmol) Fenchon (6) bei 0°C zugegeben (hellbraune Farbe) und man rührt 24 h bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung säuert man mit 2n Essigsäure an und arbeitet dann wie unter 2.1 weiter auf. Es resultiert ein gelbliches Öl (1.45 g), das im Kugelrohr destilliert wird. Es lassen sich jeweils ca. 80 % Fenchon (6) und Carbonsäure 132 abtrennen und es bleibt ein polymerer Rückstand, der die Fenchyl- und Phenylalkyl-Gruppierung enthält (¹H-NMR).

6.3.2 133 mit LDA (23) und Fenchon (6)

10 mmol LDA (23) werden wie unter 6.3.1 hergestellt und dann bei -78°C mit 1.78 g (10 mmol) Ester 133 umgesetzt ¹⁰⁰).

Das Enolat 136 wird eine halbe Stunde gerührt und dann bei -78°C mit 1.67 g (11 mmol) Fenchon (6) versetzt. Es werden Proben hydrolysiert (mit Methanol) zum einen noch 2 h bei -78°C , zum anderen nach weiteren 20 h bei Raumtemperatur und zum dritten nach zusätzlich 1 h am Rückfluß. Dabei wird jeweils schwach angesäuert und wie üblich aufgearbeitet. Es resultiert kein Zimtester 138.

Bei der ersten Probe werden die Edukte 6 und 133 fast rein zurückgewonnen (destillativ), bei den anderen Proben läßt sich lediglich ein Teil Fenchon (6) abtrennen, während sich der Ester 133 offenbar unter Kondensation, Polymerisation, usw. zersetzt hat (unidentifiziertes Gemisch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

6.3.3 133 mit LDA (23), Ummetallierung zu 137 und mit Fenchon (6)

10 mmol LDA (23) werden wie unter 6.3.1 hergestellt und dann bei -78°C mit 1.78 g (10 mmol) Ester 133 umgesetzt ¹⁰⁰⁾. Nach 30 Minuten wird mit einer frisch bereiteten, etherischen Magnesiumbromidlösung ²¹³⁾ (ca. 12 mmol) ummetalliert zu 137. Nach 2 h bei -78°C werden 1.67 g (11 mmol) Fenchon (6) zugegeben. Nach weiteren 2 h hydrolysiert man bei -78°C mit 5 ml Methanol und arbeitet dann bei Raumtemperatur schnell wie unter 2.1 auf.

Es resultiert ein gelbliches Öl, das nur die Ausgangsverbindungen 133 und 6 enthält (Kugelrohrdestillation und $^1\text{H-NMR}$).

6.3.4 133 mit LDA (23) und dem Tritylsalz 1

5 mmol LDA (23) werden wie unter 6.3.1 hergestellt und dann bei -78°C mit 0.89 g (5 mmol) Ester 133 umgesetzt ¹⁰⁰⁾. Nach 30 Minuten werden 3.3 g (10 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^+\text{BF}_4^-$ (1) (in 50 ml Methylenchlorid gelöst) zugetropft. Die dunkelrote klare Lösung wird 4 h bei -78°C gerührt. Man hydrolysiert bei -78°C mit wenig Methanol und arbeitet wie üblich auf. Das Rohprodukt zeigt völlige Zersetzung des Esters 133 im ^1H -NMR an (unidentifiziert) und Spuren Triphenylmethan (28) (< 10 %).

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) E. A. Braude und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1954, 3544.
- 2) L. M. Jackman, Adv. Org. Chem. 2, 329 (1960).
- 3) N. C. Deno, H. J. Peterson und G. S. Saines, Chem. Rev. 60, 7 (1960).
- 4) H. O. House, Modern synthetic reactions, Sec. Edition, Chapter 1, S. 1, W. A. Benjamin Inc., Menlo Park, Calif. 1972.
- 5) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1966, 1711.
- 6) T. Nishiguchi, K. Tachi und K. Fukuzumi, J. Org. Chem. 40, 237 (1975).
- 7) R. L. Augustine, Catalytic hydrogenation, Marcel Dekker Inc., New York 1965.
- 8) G. N. Schrauzer, Transition metals in homogeneous catalysis, Marcel Dekker Inc., New York 1971.
- 9) F. J. McQuillin in Progress Org. Chem. 8, 314, Butterworths Co. Ltd., London 1973.
- 10) H. D. Kaesz und R. B. Saillant, Chem. Rev. 72, 231 (1972).
- 11) R. E. Harmon, S. K. Gupta und D. J. Brown, Chem. Rev. 73, 21 (1973).
- 12) G. Brieger und T. J. Nestrick, Chem. Rev. 74, 567 (1974).
- 13) R. Breslow, Organic reaction mechanisms, Sec. Ed., S. 205, W. A. Benjamin Inc., New York 1969.
- 14) J. Hine, Reaktivität und Mechanismus, 2. Aufl., S. 283, Thieme Verlag, Stuttgart 1966.
- 15) E. S. Gould, Mechanism and structure in organic chemistry, S. 544, H. Holt Co., New York 1959.

- 16) C. D. Nenitzescu in Carboniumions, Vol. II, S. 463,
G. A. Olah und P. von R. Schleyer, Wiley Interscience,
New York 1970.
- 17) G. J. Karabatsos und J. L. Fry in Carboniumions, Vol. II,
S. 521, G. A. Olah und P. von R. Schleyer, Wiley Inter-
science, New York 1970.
- 18) D. N. Kursanov, Z. N. Parnes und N. M. Loim, Synthesis
1974, 633.
- 19) N. G. Gaylord, Reduction with complex metal hydrides,
Interscience Publ., New York 1956.
- 20) wie 4), Chapter 2, S. 45.
- 21) W. G. Brown, Org. React. 6, 469 (1951).
- 22) M. Fieser und L. F. Fieser, Reagents for organic synthe-
sis, Bd. 1, S. 581, J. Wiley Sons Inc., New York 1967.
- 23) E. Winterfeldt, Synthesis 1975, 617.
- 24) H. C. Brown, Hydroboration, W. A. Benjamin Inc.,
N. Y. 1962.
- 25) H. C. Brown, Boranes in organic chemistry, Cornell
University Press, Ithaca-London 1972.
- 26) H. C. Brown, Organic synthesis via boranes, Wiley
Interscience, New York 1975.
- 27) G. M. L. Cragg, Organoboranes in organic chemistry,
Marcel Dekker Inc., New York 1973.
- 28) T. Onak, Organoborane chemistry, Academic Press,
N. Y. 1975.
- 29) G. Zweifel und H. C. Brown, Org. React. 13, 1 (1963).
- 30) C. F. Lane, Chem. Rev. 76, 773 (1976).
- 31) E.-I. Negishi und H. C. Brown, Synthesis 1974, 77.
- 32) M. L. Moore, Org. React. 5, 301 (1949).

- 33) M. S. Kharasch und O. Reinmuth, Grignard reactions of non-metallic substances, S. 147, Prentice Hall Inc., N. Y. 1954.
- 34) K. Nützel in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/2a, S. 47, Thieme, Stuttgart 1973.
- 35) A. L. Wilds, Org. React. 2, 178 (1944).
- 36) C. Djerassi, Org. React. 6, 207 (1951).
- 37) H. Lehmann in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/1b, S. 901, Thieme, Stuttgart 1975.
- 38) S. G. Angyal, Org. React. 8, 197 (1954).
- 39) T. A. Geissman, Org. React. 2, 94 (1944).
- 40) A. J. Fatiadi, Synthesis 1976, 135.
- 41) E. A. Braude, L. M. Jackman und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1954, 3548, 3564.
- 42) E. A. Braude, A. G. Brook und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1954, 3569.
- 43) H.-D. Becker in the chemistry of the quinonoid compounds, Part I, S. 335, S. Patai, J. Wiley, New York 1974.
- 44) H.-H. Stechl in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd., IV/1b, S. 873, Thieme, Stuttgart 1975.
- 45) H. Ulrich und R. Richter in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Chinone, Bd. VII/3a, 1977.
- 46) D. Walker und J. D. Hiebert, Chem. Rev. 67, 153 (1967).
- 47) H. Dannenberg, Synthesis 1970, 74.
- 48) P. A. Plattner in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. 1, S. 39, W. Foerst, Verlag Chemie, Weinheim 1963.

- 49) Oxidation Teil 2, Houben-Weyl-Müller, Bd. IV/1b, Thieme, Stuttgart 1975.
- 50) W. Bonthron und D. H. Reid, J. Chem. Soc. 1959, 2773.
- 51) H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel und K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 635, 1 (1960).
- 52) M. T. Reetz, Nachr. Chem. Techn. 25, 594 (1977).
- 53) W. Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 (1966).
- 54) G. Wittig, Q. Rev., Chem. Soc. 20, 191 (1966).
- 55) L. W. Butz, Org. React. 5, 136 (1949).
- 56) E. A. Braude, R. P. Linstead und K. R. H. Wooldridge, J. Chem. Soc. 1954, 3586.
- 57) L. Golser in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/1b, S. 963, Thieme, Stuttgart 1975.
- 58) M. Schlosser in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1b, S. 9, Thieme, Stuttgart 1972.
- 59) K. Fukui und H. Fujimoto, Tetrahedron Lett. 1965, 4303.
- 60) K. Fukui, Theory of orientation and stereoselection, Springer, Berlin-Heidelberg-N. Y., 1975.
- 61) W. Stephan, Diplomarbeit, Univ. Marburg Sept. 1976.
- 62) M. T. Reetz und W. Stephan, Tetrahedron Lett. 1977, 2693.
- 63) M. T. Reetz und W. Stephan, Angew. Chem. 89, 46 (1977).
- 64) C. Weis, Diplomarbeit, Univ. Marburg Nov. 1976.
- 65) M. T. Reetz und C. Weis, Synthesis 1977, 135.
- 66) H. C. Brown und I. Moritani, J. Am. Chem. Soc. 75, 4112 (1953).
- 67) H. C. Brown, I. Moritani und Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. 78, 2193 (1956).
- 68) D. L. Griffith, D. L. Meges und H. C. Brown, Chem. Commun. 1968, 90.

- 69) D. E. Pearson und C. A. Buehler, Chem. Rev. 74, 45 (1974).
- 70) H. Oediger, H.-J. Krabbe, F. Möller und K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966).
- 71) R. Appel und H.-D. Wihler, Chem. Ber. 109, 3446 (1976).
- 72) F. Kurzer und K. Douraghi-Zadeh, Chem. Rev. 67, 107 (1967).
- 73) R. C. Schnur und E. E. van Tamelen, J. Am. Chem. Soc. 97, 464 (1975).
- 74) H. Perst, Oxonium ions in organic chemistry, Verlag Chemie-Academic Press, Weinheim 1971.
- 75) G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert und P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 563, 110 (1949).
- 76) G. Wittig und A. Rückert, Liebigs Ann. Chem. 566, 101 (1950).
- 77) G. Wittig und P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 573, 195 (1951).
- 78) G. Wittig und W. Stilz, Liebigs Ann. Chem. 598, 85,93 (1956).
- 79) D. Schinzer, Diplomarbeit, Univ.Marburg Mai 1977.
- 80) M. T. Reetz und D. Schinzer, Angew. Chem. 89, 46 (1977).
- 81) F. Hübner, geplante Diplomarbeit, Univ.Marburg 1978.
- 82) W. Stephan, geplante Dissertation, Univ.Marburg 1978.
- 83) D. Schinzer, geplante Dissertation, Univ. Marburg 1979.
- 84) U. Schöllkopf in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/1, S. 87, Thieme, Stuttgart 1970.
- 85) B. J. Wakefield, The chemistry of organolithium compounds, Oxford, Pergamon Press 1974.
- 86) E -I. Negishi, J. Organomet. Chem. 108, 281 (1976).
- 87) E -I. Negishi, K.-W. Chiu und T. Yosida, J. Org. Chem. 40, 1676 (1975).
- 88) wie 4), Chapter 9, S. 547.
- 89) D. H. Lewis, W. S. Leonhardt und C. W. Kamlenski, Chimia 18, 134 (1964).

- 90) E. J. Corey und M. Chaykowsky, J. Am. Chem. Soc. 87,
1345 (1965).
- 91) C. A. Brown, J. Org. Chem. 39, 3913 (1974).
- 92) P. A. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. 98, 3305 (1976).
- 93) E. Buncl und B. C. Menon, J. Chem. Soc., Chem. Commun.
1976, 648.
- 94) E. Buncl und B. C. Menon, J. Am. Chem. Soc. 99, 4457 (1977).
- 95) G. G. Eberhardt und W. A. Butte, J. Org. Chem. 29,
2928 (1964).
- 96) D. J. Peterson, J. Org. Chem. 32, 1717 (1967).
- 97) M. Schlosser, J. Organomet. Chem. 8, 9 (1967).
- 98) M. Schlosser, J. Hartmann und V. David, Helv. Chim.
Acta 57, 1567 (1974).
- 99) J. Hartmann und M. Schlosser, Synthesis 1975, 328.
- 100) C. Ainsworth, F. Chen und Y.-N. Kuo, J. Organomet.
Chem. 46, 59 (1972).
- 101) E. M. Kaiser und C. R. Hauser, J. Org. Chem. 33, 3402 (1968).
- 102) P. Caubere, Acc. Chem. Res. 7, 301 (1974).
- 103) R. G. Harvey, L. Nazareno und H. Cho, J. Am. Chem. Soc.
95, 2376 (1973).
- 104) R. G. Harvey und H. Cho, J. Am. Chem. Soc. 96, 2434 (1974).
- 105) M. T. Reetz und F. Eibach, Angew. Chem. 90, 285 (1978).
- 106) K. M. Harmon in Carboniumions, Vol. IV, S. 1586, G. A. Olah
und P. von R. Schleyer, Wiley Interscience, N. Y. 1973.
- 107) H. Volz und H.-H. Kiltz, Liebigs Ann. Chem. 752, 86 (1971).
- 108) J. Schmidlin und A. Garcia-Banus, Chem. Ber. 45, 3188 (1912).
- 109) P. D. Bartlett und J. D. McCollum, J. Am. Chem. Soc. 78,
1441 (1956).
- 110) M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc. 35, 200 (1913).

- 111) M. E. Jung und L. M. Speltz, J. Am. Chem. Soc. 98, 7882 (1976).
- 112) M. E. Jung, J. Org. Chem. 41, 1479 (1976).
- 113) M. E. Jung und Y.-G. Pan, J. Org. Chem. 42, 3961 (1977).
- 114) F. Straus und W. Thiel, Liebigs Ann. Chem. 525, 151 (1936).
- 115) A. Kirrmann und J. Rabesiaka, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 2370.
- 116) A. J. Parker, Adv. Org. Chem. 5, 1 (1965).
- 117) J. E. Hofmann, P. A. Argabright und A. Schriesheim, Tetrahedron Lett. 1964, 1005.
- 118) L. G. Wideman, J. Org. Chem. 35, 1698 (1970).
- 119) H. Pines und W. M. Stalick, Base-catalyzed reactions of hydrocarbons and related compounds, Chapter 12, S. 483, Academic Press, New York 1977.
- 120) T. Durst, Adv. Org. Chem. 6, 285 (1969).
- 121) D. Martin, A. Weise und H.-J. Niclas, Angew. Chem. 79, 340 (1967).
- 122) A. J. Hubert und H. Reimlinger, Synthesis 1969, 97.
- 123) R. G. Harvey, Synthesis 1970, 161.
- 124) E. M. Kaiser, Synthesis 1972, 391.
- 125) wie 119), Chapter 11, S. 455.
- 126) R. G. Harvey, L. Arzadon, J. Grant und K. Urberg, J. Am. Chem. Soc. 91, 4535 (1969).
- 127) R. G. Harvey und C. C. Davis, J. Org. Chem. 34, 3607 (1969).
- 128) P.P. Fu, R. G. Harvey, J. W. Paschal und P. W. Rabideau, J. Am. Chem. Soc. 97, 1145 (1975).
- 129) R. M. G. Roberts, J. Organomet. Chem. 110, 281 (1976).
- 130) I. M. Gverdsiteli, M. S. Melua und T. P. Doksoopulo, J. Gen. Chem. USSR, 42, 2018 (1972).
- 131) G. W. Gokel und H. D. Durst, Synthesis 1976, 168.

- 132) wie 119), Chapter 13, S. 508.
- 133) T. Cuvigny und H. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 1872.
- 134) H. Normant, Russ. Chem. Rev. 39, 457 (1970).
- 135) B.-T. Gröbel und D. Seebach, Chem. Ber. 110, 858 (1977).
- 136) N. Kornblum, Angew. Chem. 87, 797 (1975).
- 137) N. Kornblum und P. Pink, Tetrahedron 1963, Suppl. 1, 17.
- 138) H. F. Ebel in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/1, S. 377, 438, Thieme, Stuttgart 1970.
- 139) N. D. Scott, J. F. Walker und V. L. Hansley, J. Am. Chem. Soc. 58, 2442 (1936).
- 140) H. Normant und B. Angelo, Bull. Soc. Chim. Fr. 28, 1988 (1961).
- 141) J. F. Garst, Acc. Chem. Res. 4, 400 (1971).
- 142) E. Krause und H. Polack, Chem. Ber. 59, 777 (1926).
- 143) N. L. Holy, Chem. Rev. 74, 243 (1974).
- 144) H. Normant und B. Angelo, Bull. Soc. Chim. Fr. 1960, 354.
- 145) wie 4), Chapter 3, S. 150.
- 146) E. C. Ashby, J. Laemmle und H. M. Neumann, Acc. Chem. Res. 7, 272 (1974).
- 147) E. C. Ashby und T. L. Wiesemann, J. Am. Chem. Soc. 100, 189 (1978).
- 148) A. J. Fry und R. G. Reed, J. Am. Chem. Soc. 91, 6448 (1969).
- 149) E. C. Ashby und J. T. Laemmle, Chem. Rev. 75, 521 (1975).
- 150) P. West und R. Waack, J. Am. Chem. Soc. 89, 4395 (1967).
- 151) C. W. Greenhalgh, H. B. Henbest und E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. 1951, 1190.
- 152) J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 92, 7107 (1970).

- 153) N. K. Wilson und J. B. Stothers, Topics in Stereochem. 8, 41 (1974).
- 154) W. Chodkiewicz, M.-L. Capmau und B. Gerde, C. R. Acad. Sci., Ser. C. 267, 911 (1968).
- 155) H. C. Brown und H. R. Deck, J. Am. Chem. Soc. 87, 5620 (1965).
- 156) J. Málek und M. Černý, Synthesis 1972, 217.
- 157) C. A. Brown, Synthesis 1974, 427.
- 158) wie 4), Chapter 9, S. 492.
- 159) B.-T. Gröbel und D. Seebach, Synthesis 1977, 357.
- 160) J. d'Angelo, Tetrahedron 32, 2979 (1976).
- 161) P. Groenewegen, H. Kallenberg und A. van der Gen, Tetrahedron Lett. 1978, 491.
- 162) wie 4) Chapter 10, S. 629.
- 163) O. W. Lever, Tetrahedron 32, 1943 (1976).
- 164) D. Seebach, Synthesis 1969, 17.
- 165) D. Seebach, Angew. Chem. 81, 690 (1969).
- 166) D. Seebach und E. J. Corey, J. Org. Chem. 40, 231 (1975).
- 167) D. Seebach, M. Kolb und B.-T. Gröbel, Chem. Ber. 106, 2277 (1973).
- 168) T. Oishi, H. Takechi und Y. Ban, Tetrahedron Lett. 1974, 3757.
- 169) J. L. Herrmann, G. R. Kieczkowski, R. F. Romanet, P. J. Wepplo und R. H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1973, 4711.
- 170) R. J. Cregge, J. L. Herrmann und R. H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1973, 2603.
- 171) A. Récsei, Chem. Ber. 60, 1420 (1927).
- 172) A. T. Blomquist und J. Wolinsky, J. Org. Chem. 23, 551 (1958).
- 173) N. J. Leonard und C. R. Johnson, J. Org. Chem. 27, 282 (1962).
- 174) T. J. Wallace, J. E. Hofmann und A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc. 85, 2739 (1963); 86, 1561 (1964).

- 175) T. Durst, Adv. Org. Chem. 6, 356 (1969).
- 176) G. A. Russell und G. J. Mikol in Mechanisms of molecular migrations, Bd. 1, S. 157, B. S. Thyagarajan, Interscience Publ., New York 1968.
- 177) K. Ogura und G.-I. Tsuchihashi, Tetrahedron Lett. 1971, 3151.
- 178) J. E. Richman, J. L. Herrmann und R. H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1973, 3267, 3271, 3275.
- 179) K. Ogura und G.-I. Tsuchihashi, Tetrahedron Lett. 1972, 1383.
- 180) M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak, W. Midura und A. Zatorski, Synthesis 1975, 278.
- 181) G. Cardillo, D. Savoia und A. Umani-Ronchi, Synthesis 1975, 453.
- 182) J. Boutagy und R. Thomas, Chem. Rev. 74, 87 (1974).
- 183) I. C. Popoff, J. L. Dever und G. R. Leader, J. Org. Chem. 34, 1128 (1969).
- 184) V. Pascali und A. Umani-Ronchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 351.
- 185) E.-I. Negishi, T. Yoshida, A. Silveira und B. L. Chiou, J. Org. Chem. 40, 814 (1975).
- 186) T. R. Lewis und S. Archer, J. Am. Chem. Soc. 73, 2109 (1951).
- 187) L. Field, Synthesis 1972, 122.
- 188) T. Posner, Chem. Ber. 38, 651 (1905).
- 189) E. A. Lehto und D. A. Shirley, J. Org. Chem. 22, 989 (1957).
- 190) E. M. Kaiser, L. E. Solter, R. A. Schwarz, R. D. Beard und C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. 93, 4237 (1971).
- 191) F. C. Whitmore und F. H. Hamilton, Org. Synth. Coll. Vol. 1, 479 (1932).

- 192) R. Otto, Chem. Ber. 13, 1272 (1880).
- 193) T. Durst, M. J. Lebelle, R. v. d. Elzen und K.-C. Tin, Can. J. Chem. 52, 761 (1974).
- 194) T. H. Chan, A. Baldassarre und D. Massuda, Synthesis 1976, 801.
- 195) P. I. Paetzold und H. Grundke, Synthesis 1973, 635.
- 196) G. M. L. Cragg und K. R. Koch, Chem. Soc. Rev. 6, 393 (1977).
- 197) G. Köbrich und H. R. Merkle, Angew. Chem. 79, 50 (1967).
- 198) H. E. Zimmerman in Molecular rearrangements, S. 378, P. de Mayo, Interscience Publ., New York 1963.
- 199) A. R. Lepley und A. G. Giumanini in Mechanisms of molecular migrations, Bd. 3, S. 297, B. S. Thyagarajan, Interscience Publ., New York 1971.
- 200) G. Köbrich und H. R. Merkle, Chem. Ber. 100, 3371 (1967).
- 201) A. Jung und M. Brini, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 693.
- 202) B.-T. Gröbel und D. Seebach, Angew. Chem. 86, 102 (1974).
- 203) A. Jung und M. Brini, Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 587.
- 204) L. Farády, L. Bencze und L. Markó, J. Organomet. Chem. 10, 505 (1967).
- 205) M. Tamura und J. K. Kochi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 3063 (1971).
- 206) B. M. Trost, W. P. Conway, P. E. Strege und T. J. Dietsche, J. Am. Chem. Soc. 96, 7165 (1974).
- 207) J. J. A. van Asten und R. Louw, Tetrahedron Lett. 1975, 671.
- 208) H. J. Reich, J. M. Renga und I. L. Reich, J. Am. Chem. Soc. 97, 5434 (1975).
- 209) G. Cainelli, G. Cardillo und A. Umani-Ronchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 94.
- 210) G. W. Moersch und A. R. Burkett, J. Org. Chem. 36, 1149 (1971).

- 211) P. L. Creger, J. Org. Chem. 37, 1907 (1972).
- 212) D. Ivanov, G. Vassilev und I. Panayotov,
Synthesis 1975, 83.
- 213) D. Seyferth, H. P. Hofmann, R. Burton und J. F. Helling,
Inorg. Chem. 1, 227 (1962).
- 214) T. Fujinaga, K. Izutsu und S. Sakura, Pure Appl. Chem.
44, 117 (1975).
- 215) H. Feuer, J. W. Shepherd und C. Savides, J. Am. Chem.
Soc. 78, 4364 (1956).
- 216) C. J. Pouchert und J. R. Campbell, The Aldrich library
of NMR-Spectra, Aldrich Corp.
- 217) A. Winterstein, K. Schön und H. Vetter, Hoppe-Seyler's
Z. Physiol. Chem. 230, 164 (1934).
- 218) A. T. Mason, J. Chem. Soc. 55, 99 (1889).
- 219) D. J. Pasto und J. L. Miesel, J. Am. Chem. Soc. 85,
2118 (1963).
- 220) H. Hellmann und D. Eberle, Liebigs Ann. Chem. 662,
199 (1963).
- 221) J. Kenyon und H. Phillips, J. Chem. Soc. 1930, 1682.

Herrn Doz. Dr. habil. M. T. Reetz,
unter dessen Leitung diese Arbeit in der Zeit von
April 1976 bis März 1978 am Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg entstand, danke ich
sehr herzlich für die Themastellung, für die Unter-
stützung durch zahlreiche Diskussionen und Anregungen
und für die gewährte Freizügigkeit bei der Gestaltung
dieser Arbeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren
und Dozenten:

Aurich, Babel, Bäßler, Berndt, Cherdron, Clerc,
Dehnicke, Dimroth, Ebert, Fischer, Försterling,
Heitz, Hensel, Hoffmann, Ipaktschi, Luck, Maier,
Perst, Reetz, Reichardt, Reinen, Schmidt, Schweig,
Stock, Voitländer, Wichtl.

Lebenslauf

Am 20. 12. 1949 wurde ich als viertes Kind des Bundesbahnbeamten Anton Eibach und seiner Ehefrau Käthe, geb. Beck, in Allendorf - heute Stadtallendorf - Krs. Marburg geboren.

1956 - 1960 Volksschule Stadtallendorf
1960 - 1968 Humanistisches Gymnasium
Stiftsschule St. Johann, Amöneburg
26. 6. 1968 Abitur
Juli 1968
bis Wehrdienst als Z2, Ernst-Moritz-Arndt-
Kaserne, Neustadt
Juni 1970
ab WS 70/71 Studium der Chemie an der
Philipps-Universität in Marburg
8. 3. 1973 Vordiplom
26. 2. 1975 Mündliche Diplomprüfung

Die Diplomarbeit fertigte ich von April 1975 bis März 1976 unter der Leitung von Doz. Dr. habil. M. T. Reetz im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn an (Diplom am 25. 3. 1976). Thema: "Olefinierungen über eine kombinierte Grignard-Wittig-Reaktion mit α -Diphenylphosphino-Carbonylverbindungen".

Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit in der Zeit von April 1976 bis März 1978.

Vom 15. 4. 1975 bis 31. 3. 1976 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft ohne Abschluß, vom 1. 4. 1976 bis 15. 8. 1977 als wissenschaftliche Hilfskraft mit Abschluß und seit dem 16. 8. 1977 bin ich als wissenschaftlicher Angestellter im Fachbereich Chemie tätig.

